



**Marta Gomes dos
Santos Sousa**

**Manganites Modificadas por lões Terra-Rara e
Crescidas por *LFZ***



**Marta Gomes dos
Santos Sousa**

**Manganites Modificadas por Iões Terra-Rara e
Crescidas por *LFZ***

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação científica do Doutor João Cunha de Sequeira Amaral, Investigador Pós-doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

À minha mãe e irmão.

Ao meu Avô.

Aos meus amigos.

À Dra. Florinda Mendes da Costa pelo incansável apoio.

Ao Dr. João Cunha de Sequeira Amaral por toda a ajuda disponibilizada.

“Dedico também a todos os que a vida me trouxe como dádiva de sincera amizade, e aos que assim perduram (mesmo, por vezes, longe da vista), e que nunca deixarão de regar a raiz dos afectos, quaisquer que sejam as circunstâncias.”

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

Doutor Rui Pedro Nogueiro Gomes Morais Borges
Investigador Auxiliar, Centro de Física da Matéria Condensada da Universidade de Lisboa (CFMCUL)

orientador

Prof.^a Doutora Florinda Mendes da Costa
Professora Associada, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

co-orientador

Doutor João Cunha de Sequeira Amaral
Investigador Pós-Doutoramento, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A realização deste trabalho apenas foi possível devido à imprescindível colaboração de diversas pessoas, às quais agradeço incansavelmente e passo a citar:

À Prof.^a Dr.^a Florinda Costa pela proposta de trabalho, orientação, incentivo, paciência, simpatia, disponibilidade, apoio, correcções e conhecimentos transmitidos, um enormíssimo obrigado;

Ao Dr. João Amaral também pela sugestão de trabalho, pela predisposição para efectuar os dados de magnetização, paciência, conhecimentos transmitidos, confiança na autonomia aquando do manuseamento do equipamento, ajuda na compreensão e esclarecimento de dúvidas;

À Dr.^a Margarida Godinho e ao Dr. Rui Borges pela disponibilidade prestada para efectuar as medidas de magnetização no *SQUID*;

À Dr.^a Rosário Soares pela disponibilidade e ajuda na obtenção das medidas de Difracção de Raios-X;

Ao Dr. António José Fernandes por todo o conhecimento por sinal bastante importante, vontade em ajudar, apoio, atenção, disponibilidade, sinceridade, simpatia e confraternização prestada para as mais diversas actividades realizadas no âmbito desta dissertação;

Ao Prof. Dr. Pedro Tavares por toda a disponibilidade de esclarecimento e sugestões aquando da sua vinda à Universidade de Aveiro e a partir do qual o pude conhecer e dialogar;

Ao Prof. Dr. Manuel Almeida Valente por toda a atenção, disponibilidade e esclarecimento no manuseamento do *VSM*;

Ao Prof. Dr. Vítor Amaral pela disponibilização de alguns artigos e livros relevantes para o decorrer da compreensão deste trabalho;

Aos alunos de doutoramento Nuno Ferreira e Ricardo Carvalho por toda a ajuda, disponibilidade e confraternização prestada;

Aos meus Amigos, de sempre, pela companhia, amizade, diversão, diálogo e apoio.

A toda a minha família pelo amor e carinho, com especial ênfase à minha mãe, irmão e avô pelo apoio incondicional ao longo de todo este percurso, sem os quais seria difícil ou até mesmo impossível. Imensas são as palavras e os sentimentos que nutro por vocês, contudo nunca suficientes para descrever o que significam para mim e o quão importantes são na minha vida. Um enormíssimo OBRIGADO!

A todos eles e a tantos outros que de alguma forma me ajudaram um sincero e enorme obrigado. Adiciono ainda um enorme sorriso para todos☺!

palavras-chave

Manganites, $\text{La}_{0.7-x}(\text{Eu},\text{Y})_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, Fibras, Fusão de Zona com Laser, Propriedades magnéticas

resumo

Este trabalho consistiu no crescimento de fibras de manganites com composição $\text{La}_{0.7-x}(\text{Eu},\text{Y})_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ pela Técnica de Fusão de Zona com Laser (LFZ) e consequente estudo das propriedades magnéticas e estruturais. Seleccionaram-se velocidades de crescimento lentas (2,5 e 5mm/h) com o intuito de se obter fibras monocristalinas. A caracterização das fibras por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) e Difracção de Raios-X (DRX), permitiu mostrar que a aplicação da técnica de LFZ permite o crescimento de fibras monofásicas e monocristalinas de elevada qualidade.

Um estudo detalhado das propriedades magnéticas e estruturais dos sistemas em análise permitiu interpretar a influência da velocidade de crescimento, da dopagem e do tratamento térmico nos resultados obtidos. No caso das composições em estudo, os valores para a temperatura de transição paramagnética-ferromagnética são $\sim 251\text{K}$ para $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (5mm/h) e $\sim 246\text{K}$ para $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2,5mm/h). Ao modificar o composto, por troca de iões de Lantânio por iões de Európio e Ítrio, ocorre uma diminuição do T_C em ambos os sistemas. O valor de T_C pode, desde modo, ser controlado por substituição química. Como propriedade estrutural relevante, salienta-se a dependência do volume da célula com a substituição de Eu/Y. Ambas as séries de amostras apresentam uma diminuição do volume com um aumento da substituição, com maior variação de volume para as amostras dopadas com o ião Y devido à maior diferença do raio iónico.

Uma característica peculiar observada nos compostos estudados consistiu na identificação de um comportamento anómalo do inverso da susceptibilidade magnética a temperaturas ligeiramente superiores à de transição ferromagnética-paramagnética. Mostrou-se que este fenómeno se deve à formação de *clusters* ferromagnéticos na fase paramagnética do sistema, usualmente descrito como *Fase de Griffiths* e recentemente utilizado para justificar algumas particularidades das propriedades magnéticas e de transporte das manganites.

keywords

Manganites, $\text{La}_{0.7-x}(\text{Eu},\text{Y})_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, Fibres, Laser Floating Zone, Magnetic properties

abstract

This work presents the growth of manganite fibres with composition $\text{La}_{0.7-x}(\text{Eu},\text{Y})_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ by the Laser Floating Zone technique (LFZ) and the study of their magnetic and structural properties. Low processing pulling rates (2.5 and 5mm/h) were selected in order to obtain single crystal fibres. The samples characterization by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD), has shown that the LFZ technique provides the production of high quality single crystal fibres.

A detailed study of the influence of the pulling rate, doping and thermal treatment effects on the magnetic and structural properties was undertaken. The compounds under study have T_c values of $\sim 251\text{K}$ for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (5mm/h) and $\sim 246\text{K}$ for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2.5mm/h). Modifying the compound, by replacing the Lanthanum ion by Europium or Yttrium, decreased the T_c values in both systems. This way, it was demonstrated that the T_c value can be controlled by chemical substitution. The dependence of cell volume with substitution of Eu/Y is underlined as a relevant structural property. Both sample sets show a volume decrease with the substitution amount, with greater volume change for samples doped with Y ion due to the higher difference in ionic radius.

A peculiar characteristic was observed in the studied compounds, namely an anomalous behaviour of the inverse magnetic susceptibility slightly above the paramagnetic-ferromagnetic transition temperatures. It was shown that this phenomenon is due to the formation of ferromagnetic clusters in the paramagnetic phase, usually termed *Griffiths Phases*, recently used to justify certain peculiarities of magnetic and transport properties in manganites.

Índice

RESUMO	1
CAPÍTULO 1	3
INTRODUÇÃO À FÍSICA DAS MANGANITES	3
1.1.A DESCOBERTA DAS MANGANITES E A SUA IMPORTÂNCIA	3
1.2.PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELECTRÓNICAS	5
1.2.1.Fórmula electrónica e valência mista	5
1.2.2.Estrutura Cristalina	5
1.2.3.Orbitais 3d	8
1.2.4.Características electrónicas do ião de Manganês	10
1.3.MÉTODOS DE SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM DOPAGEM	11
CAPÍTULO 2	13
TÉCNICA DE FUSÃO DE ZONA COM LASER (LFZ)	13
2.1.INTRODUÇÃO	13
2.2.PRINCÍPIOS BÁSICOS DA TÉCNICA	13
2.3.IMPORTÂNCIA E CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS PELA TÉCNICA LFZ	15
CAPÍTULO 3	19
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1.INTRODUÇÃO	19
3.2.SÍNTESE DAS MANGANITES	20
3.2.1.Moagem do pó cerâmico	20
3.2.2.Extrusão das barras de alimentação	22
3.3.PROCESSAMENTO DAS FIBRAS PELA TÉCNICA LFZ	22
3.4.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	26
3.4.1.Análise Microestrutural e Física	26
3.4.1.1.Microscopia Electrónica de Varrimento	26
3.4.1.2.Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia EDS	27
3.4.2.Análise Cristalográfica	27
3.4.2.1.Difracção de Raios-X	27
3.5.TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	28
3.5.1.Magnetómetro de Amostra Vibrante, VSM	28
3.5.2.SQUID	28
3.6.TRATAMENTOS TÉRMICOS	29
3.6.1.Tratamentos Térmicos Auxiliares	29

CAPÍTULO 4	31
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E FÍSICA	31
4.1.1. Fibras de $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	31
4.1.2. Fibras de $La_{0,7-x}Eu_xCa_{0,3}MnO_3$	32
4.1.3. Fibras de $La_{0,7-x}Y_xCa_{0,3}MnO_3$	35
4.1.4. Propriedades estruturais	36
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	38
4.2.1. Efeito da Velocidade	38
4.2.2. Efeito da dopagem	40
4.2.2.1. Fibras crescidas a 5mm/h	41
4.2.2.2. Fibras crescidas a 2.5mm/h	42
4.2.3. Efeito do Tratamento Térmico	43
4.2.4. Análise de T_c	48
CONCLUSÃO GERAL	49
SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	51
REFERÊNCIAS	53

Resumo

O trabalho aqui apresentado intitulado “*Manganites Modificadas por Iões Terra Rara e Crescidas por LFZ*” possui como objectivo principal o crescimento de fibras de manganites do tipo $LaCaMnO_3$, modificadas por troca de iões de Lantânio por iões de Európio e Ítrio, pela técnica *Laser Floating Zone (LFZ)*. A inovação deste trabalho consiste portanto, na aplicação desta técnica a este tipo de compostos magnéticos, mostrando as características físicas que os distinguem.

O trabalho desenvolvido possui interesse científico na temática geral do estudo das propriedades magnéticas e estruturais das manganites, particularmente no estudo da influência do efeito da velocidade de crescimento, da dopagem e tratamento térmico e ainda dependência do volume e da temperatura de transição paramagnética-ferromagnética em função da composição dos materiais em estudo.

Neste estudo foram utilizadas 2 séries de manganites dopadas, $La_{0,7-x}Eu_xCa_{0,3}MnO_3$ e $La_{0,7-x}Y_xCa_{0,3}MnO_3$, sendo essa substituição de 2%, 4% e 6% no caso do ião *Eu* e 0,8%; 1,6% e 2,5% no caso do ião *Y*. Como as manganites são fortemente influenciadas pela substituição do elemento lantanídeo por iões de diferentes raios iónicos, estas dopagens foram escolhidas de forma a se verificar uma diminuição do raio iónico médio assim como do factor de tolerância, mantendo-se constante a variância.

A caracterização estrutural e física foi realizada por difracção de raios-X (*DRX*), espectroscopia por dispersão de energia (*EDS*) e microscopia electrónica de varrimento (*SEM*). As medidas de magnetização foram realizadas num magnetómetro de amostra vibrante (*VSM*) e em magnetómetros *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) do Centro de Física da Matéria Condensada da Universidade de Lisboa, e do *IN – IFIMUP* da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Este trabalho foi iniciado fazendo uma introdução às propriedades físicas mais pertinentes das manganites. Na primeira parte são apresentados alguns conceitos teóricos, incluindo a fórmula electrónica e valência mista, estrutura cristalina, orbitais 3d e propriedades físicas peculiares das perovskites. No segundo capítulo é abordada a Técnica de Fusão de Zona com Laser e a importância do crescimento de monocristais por esta técnica. Segue-se o terceiro capítulo onde se descreve o método experimental utilizado, enunciando quais as composições estudadas, o método de síntese desses compostos e desenvolvem-se as técnicas experimentais usadas para a realização das propriedades magnéticas e estruturais. Também são apresentados os detalhes dos tratamentos térmicos efectuados. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos dos vários estudos realizados e respectivas discussões, mostrando como podem ser relevantes para a relação entre as propriedades magnéticas e estruturais em manganites dopadas. Para finalizar, apresentam-se as conclusões do trabalho e fazem-se propostas para trabalhos futuros relacionados com a dissertação.

Capítulo 1

Introdução à Física das Manganites

1.1. A descoberta das manganites e a sua importância

A partir do advento dos supercondutores de alta temperatura crítica, o grande interesse voltou-se para a família dos óxidos de metais de transição onde trabalhos experimentais envolvendo cupratos foram desenvolvidos e suas propriedades em relação à temperatura, dopagem, campos aplicados, entre outros foram estudadas [1]. Além destes óxidos de interesse também as manganites, os niquelatos, entre outros, apresentam características comuns, com bastante sensibilidade, quer na formação da sua estrutura cristalina (*perovskite*), quer na existência de transições estruturais, magnéticas e electrónicas com a dopagem. Torna-se assim evidente que o estudo efectuado nestes materiais poderia ser estendido a outros com características idênticas, como é o caso das manganites e que vão ser alvo de estudo neste trabalho. Teoricamente, toda esta envolvente proporcionou uma enorme curiosidade nos cientistas, pois o estudo de materiais tão semelhantes na sua estrutura electrónica, mas ao mesmo tempo tão diferentes, facilita o entendimento físico destes compostos, onde os graus de liberdade electrónicos de carga, de spin e orbital se conjugam aos das vibrações da rede.

As manganites, como são conhecidos os óxidos de manganês, vêm despertando um grande interesse científico, pelo seu elevado potencial em aplicações tecnológicas, tornando-se alvo de imensuráveis estudos. São uma nova família de óxidos de metais de transição, com electrões fortemente correlacionados e que exibem uma diversidade de propriedades físicas. Estes materiais constituem um desafio recente para o entendimento actual de electrões em cristais [2] e são pelo menos três as razões que os tornam alvo de eventuais estudos. Apresentam portanto, entre outros, o fenómeno da Magnetoresistência Colossal, *CMR* do inglês *Colossal Magnetoresistance*, uma diversidade de diagramas de fase associada à dopagem e uma importante ligação física também revelada nos cupratos [1]. Os estudos com estes materiais iniciaram-se na década de 50, no entanto o seu verdadeiro interesse surgiu com a descoberta deste fenómeno, na década de 90 [3,4]. Este fenómeno está associado à complexa interacção entre as suas propriedades estruturais, magnéticas e eléctricas, permitindo o seu uso em dispositivos de sensores de campo magnético e eléctrico, em discos rígidos de computadores, memórias *RAM*, cabeças de leitura de discos rígidos e gravação magnética, entre outros [5]. A redescoberta destes compostos levou a que vários estudos até então realizados fossem refeitos, de forma a aprimorar os resultados anteriores ou simplesmente efectuando medições em sistemas monocristalinos, dado que os trabalhos anteriores se centravam preferencialmente em sistemas policristalinos.

As primeiras análises de manganites sintetizadas foram então estudadas por *G.H. Jonker* e *J.H. van Santen* que revelaram uma surpreendente correlação entre a temperatura de Curie, T_C , a resistividade eléctrica, ρ , e a magnetização de saturação, M_S , em compostos do tipo $La_{1-x}A_xMnO_3$ onde $A = Ca, Sr$ e Ba atingindo concentrações de até 70% *Sr* e concentrações abaixo de 50% no caso do *Ba* [6]. Efectuaram-se diversos estudos, alterando a quantidade de dopantes e analisaram-se à posteriori as propriedades físicas mais pertinentes. Os resultados obtidos demonstraram que todos os materiais eram policristalinos e possuíam relações importantes entre a resistividade e a temperatura de Curie. Outra relação importante estava relacionada com o factor de tolerância, associado ao parâmetro de rede e à distância entre o manganês e o oxigénio nestes compostos. Contudo, uma das propriedades físicas de maior relevo e a qual é mais pronunciada nestes óxidos é a ocorrência de uma transição de fase do tipo metal-isolante, *MI*. As soluções sólidas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, quando isoladas e compostas por $LaMnO_3$ e por $CaMnO_3$ apresentavam-se como isoladores e com acoplamento antiferromagnético entre iões de manganês, no entanto, quando a mistura tinha 30% de $CaMnO_3$, o composto apresentava um acoplamento ferromagnético com um comportamento metálico, onde a temperatura mais elevada é obtida para essa concentração ($x \cong 0.30$) e que corresponde a um $T_C \approx 260K$ para sistemas com *Ca* e $350K$ e $370K$ para sistemas com *Ba* e *Sr*, respectivamente. Esta transição de fase do tipo *MI* também pode ser caracterizada pelo valor máximo das curvas $\rho(T)$ para uma temperatura T_{MI} . Este máximo permite então distinguir duas zonas com comportamentos diferentes. Uma fase isolante, a qual se manifesta para $T > T_{MI}$ (altas temperaturas) e uma fase metálica que se manifesta em $T < T_{MI}$ (baixas temperaturas). O diagrama

de fases do sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (figura 1) mostra as composições nas quais se observa este comportamento. Esta transição é acompanhada por uma transição de origem magnética, de uma fase ferromagnética a baixas temperaturas para uma fase paramagnética a altas temperaturas onde esta transição corresponde à temperatura de Curie $T_C \sim T_{MI}$ [6,7].

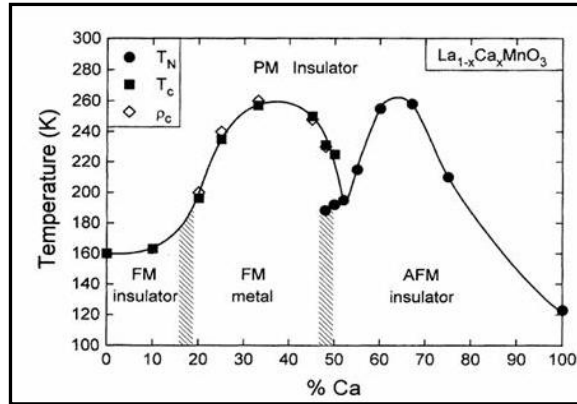


Figura 1 Diagrama de fases para o sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. As fases são *FM insulator/metal*- fase ferromagnética com comportamento isolador/metálico, *AFM insulator*- fase antiferromagnética isolante, *PM insulator*- fase paramagnética isolante [1].

A temperatura de Curie (T_C) é assim definida como a temperatura à qual ocorre a transição de fase do estado ferromagnético (ordem magnética a campo magnético aplicado nulo – existe magnetização espontânea) para o estado paramagnético (desordem magnética a campo aplicado nulo – sem magnetização espontânea). A *Lei de Curie – Weiss* [8] descreve o comportamento magnético da susceptibilidade para temperaturas acima de T_C e dada por,

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.1)$$

onde T representa a temperatura, χ a susceptibilidade magnética e C a constante de Curie. Como a susceptibilidade diverge para $T = T_C$, torna-se usual a análise do inverso da susceptibilidade:

$$\chi_m^{-1} = \frac{T - T_C}{C} \quad (1.2)$$

Apresenta-se de seguida uma representação esquemática que ilustra o comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura.

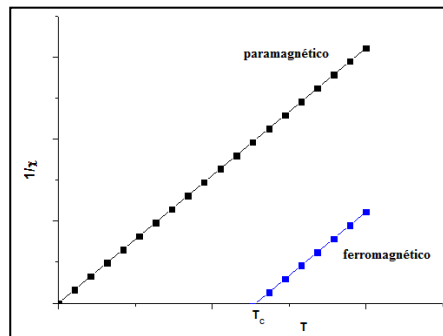


Figura 2 Representação ideal do comportamento da Lei de Curie-Weiss.

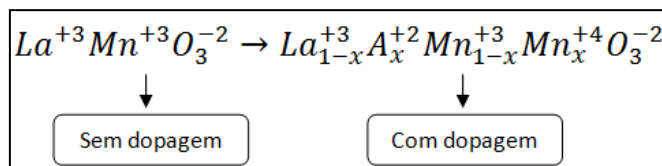
Um paramagnete ideal possui portanto uma relação linear entre o inverso da susceptibilidade magnética e a temperatura, passando a sua recta pela origem e cuja inclinação nos indica o inverso da constante de Curie. No caso de um material ferromagnético, a ordenada na origem é então o valor de T_C .

1.2. Propriedades Estruturais e Electrónicas

1.2.1. Fórmula electrónica e valência mista

Uma das características que torna este sistema tão interessante vem do facto das manganites terem a possibilidade de formar óxidos de valência mista. Nesta fase do trabalho é importante compreender o processo de dopagem e a sua consequente influência no número de portadores de carga nestes compostos. As manganites que estudaremos ao longo do trabalho possuem a fórmula geral $A_{1-x}A'_xMnO_3$ onde A representa um elemento Terra-Rara Trivalente (La^{3+}) e o elemento A' representa um alcalino divalente (A^{2+}) e/ou trivalente. A substituição de lantânio (La) pelo composto A' denomina-se dopagem uma vez que se procede a uma substituição de um elemento com uma certa valência por outro com valência diferente e quando a concentração for $x = 0$ forma-se o composto $LaMnO_3$ considerado o elemento 'pai'. Em geral, o processo de dopagem modifica o número de electrões dos elementos $3d$ presentes nestes compostos (de valência mista). A valência dos diversos elementos numa manganite vai ser estudada a seguir e é fundamental na compreensão das suas propriedades electrónicas [9,10].

O elemento terra-rara (A) tem uma valência fixa (+3) tal como o oxigénio (-2) e, portanto, no composto pai, a valência do manganês é +3. Ao substituírmos o elemento trivalente por um elemento bivalente (A') que também possui valência fixa, provoca-se uma alteração do número de electrões do manganês dado que o oxigénio também possui valência fixa. O manganês passa assim de uma valência +3 para uma +4 pois perde um electrão para o elemento bivalente:



Desta forma consegue-se atingir a neutralidade de carga necessária para o composto ser estável. O Mn^{3+} possui um electrão a mais comparativamente ao Mn^{4+} , determinante nas propriedades de transporte eléctrico. No processo de dopagem o manganês possui portanto o papel fundamental na estrutura e implica a doação de electrões dos átomos de manganês da camada $3d$ uma vez que a sua configuração electrónica é dada por $[Ar]4s^23d^5$. Deste modo o nível $3d$ possui os principais portadores de carga deste tipo de compostos e por ser a camada de valência, são estes electrões que determinam as propriedades electrónicas. Como o processo de dopagem retira um electrão da camada $3d$, deve ser o responsável pela modificação das propriedades electrónicas das manganites com dopagem. Portanto, tanto as propriedades eléctricas como as magnéticas das manganites estão associadas aos estados electrónicos dos átomos de manganês. É ainda de salientar que a substituição ocorre em sítios aleatórios e portanto os átomos de Mn^{3+} e Mn^{4+} estão distribuídos aleatoriamente, causando inomogeneidades de carga nestes sistemas. Esta inomogeneidade ocorre também na sua estrutura cristalina, resultando em distorções da mesma como consequência da diferença de raios iónicos dos elementos trivalente e divalente, reflectindo-se nas suas propriedades electrónicas.

Na configuração electrónica o nível $3d$ é 10 vezes degenerado sendo esta degenerescência num sólido levantada pelo campo cristalino criado dos elementos vizinhos, nomeadamente os oxigénios. Para entender como ocorre esse levantamento de degenerescência, é de extrema importância estudar a estrutura cristalina das manganites $A_{1-x}A'_xMnO_3$ [11-13].

1.2.2. Estrutura Cristalina

Na *perovskite* perfeita do tipo ABO_3 , onde na posição A temos os iões de lantânio e cálcio e na posição B os iões de manganês, estes apresentam simetria local cúbica e os oxigénios organizam-se num octaedro BO_6 envolvendo cada ião B e aumentando a energia de coesão através de ligações covalentes $Mn-O$. Esta simetria octaédrica formada pelos oxigénios em torno do catião B é a responsável pela maioria das propriedades deste tipo de estrutura e pelo facto dos átomos de oxigénio serem compartilhados entre octaedros vizinhos, deformações ou rotações desta subestrutura não ocorrem de forma isolada. Apresenta-se de seguida a estrutura da *perovskite* cúbica ideal, da qual derivam as estruturas reais das manganites [14,15].

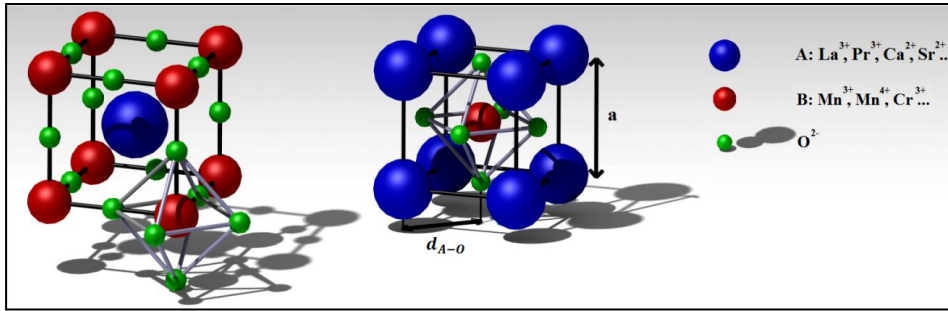


Figura 3 Duas representações esquemáticas diferentes da estrutura cristalina de uma *perovskite* cúbica ideal.

Como se pode observar, o elemento lantânídeo trivalente situa-se no centro do cubo (lugar da substituição na dopagem pelo elemento divalente e/ou trivalente), os átomos de manganês nos vértices e os oxigénios nas arestas do cubo onde se podem observar as pontes de condução $Mn - O - Mn$ (figura 3, representação da esquerda). A estrutura cúbica ideal consiste portanto num arranjo 3D dos octaedros localizados nos vértices de uma rede cúbica simples. Na posição $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ encontra-se o catião A.

Define-se d_{A-O} a distância entre a posição do elemento A e o oxigénio mais próximo e d_{B-O} a distância entre o elemento B e o oxigénio, relacionando-se estas da seguinte forma:

$$d_{A-O} = \sqrt{2}d_{B-O} \quad (1.3)$$

No caso de termos uma *perovskite* cúbica perfeita os iões $B - O - B$ (pontes de condução $Mn - O - Mn$) estão alinhados colinearmente e as distâncias d_{A-O} e d_{B-O} podem ser definidas [15]:

$$d_{A-O} = \frac{\sqrt{2}}{2}a \quad \text{e} \quad d_{B-O} = \frac{a}{2} \quad (1.4)$$

onde a variável a corresponde à distância $A - A$, d_{A-A} .

Normalmente, a maioria das *perovskites* apresenta uma distorção da estrutura cúbica ideal descrita anteriormente e forma redes ortorrômicas, tetragonais, etc. Efeitos diversos criam estas deformações. Normalmente estão associadas à introdução de iões com diferentes raios iónicos na posição do elemento A ou devido ao efeito *Jahn - Teller* [15]. Cada elemento possui o seu raio atómico e proporciona uma distorção na ligação dos átomos vizinhos, diferindo as manganites no parâmetro de rede e na distorção da estrutura cúbica. Ao efectuar a dopagem substitui-se o elemento terra-rara por outro elemento com raio atómico diferente. Com isto, esperam-se novas distorções com a dopagem. Esta distorção pode ser caracterizada pelo chamado *factor de tolerância* que consiste numa grandeza capaz de condensar vários atributos apenas numa quantidade. Apesar de variados sistemas contendo fixas as proporções de Mn^{3+}/Mn^{4+} , as suas propriedades de transporte eléctrico e magnético mudam, estando esta mudança relacionada com as propriedades geométricas deste tipo de compostos, tais como, o tipo de simetria, os raios iónicos envolvidos e os parâmetros de rede. Neste sentido, o *factor de tolerância*, t , permite a relação destes mesmos parâmetros com as propriedades físicas do sistema e pode ser definido da seguinte forma, no caso de uma estrutura do tipo ABO_3 :

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} \quad (1.5)$$

Assim, numa *perovskite* com estrutura cúbica ideal o factor de tolerância corresponde à unidade e portanto obtém-se a equação (1.3) anteriormente citada. Estudos experimentais realizados por *Goldschmidt* e *Tokura* [16,17] demonstraram que:

- ❖ A estrutura cúbica é estável no intervalo $0,8 < t < 0,9$ apresentando distorções para valores maiores;
- ❖ Para $0,96 < t < 1$ a estrutura romboédrica é estabelecida;
- ❖ Para $0,9 < t < 0,96$ a estrutura torna-se ortorrômica.

Esta grandeza surge assim como uma possível quantificação da distorção que as estruturas reais sofrem em relação à descrita. É ainda de salientar que ao considerar uma estrutura empacotada compacta, as distâncias d_{A-O} e d_{B-O} anteriormente mencionadas relacionam-se com os correspondentes raios iónicos dos diversos catiões envolvidos na estrutura. Desta forma tem-se,

$$d_{A-O} = r_A + r_O \quad \text{e} \quad d_{B-O} = r_B + r_O \quad (1.6)$$

E consequentemente a equação (1.5), permite uma correspondência entre o factor de tolerância e os respectivos raios iónicos envolvidos na estrutura:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (1.7)$$

Especificando para o material em estudo neste trabalho $[La_{0,7-x}(Eu,Y)_xCa_{0,3}MnO_3]$, em que na posição do catião A não se tem um único ião mas sim uma mistura de diferentes iões distribuídos de forma aleatória, originando uma mudança no raio iónico médio. Neste caso é fundamental efectuar uma média ponderada dos raios iónicos presentes na posição A , recorrendo à seguinte equação:

$$\langle r_A \rangle = \sum_i x_i r_i \quad (1.8)$$

Esta equação quantifica a concentração de cada um dos elementos dentro da estrutura, correspondendo x_i à concentração do i – ésimo ião na posição A e r_i o raio iónico do i – ésimo ião na posição A . O mesmo acontece ao catião B , uma vez que este opta pelas valências +3 e +4 quando se dopa o catião A com iões com valências +2 e +3, havendo portanto necessidade de efectuar uma média ponderada do raio iónico médio na posição B também.

Inicialmente verifica-se que o ângulo entre $B - O - B$ corresponde a 180° no caso da estrutura cúbica ideal. Uma vez que a sua estrutura muda, o seu ângulo vai ser mais reduzido. Apresenta-se de seguida a representação esquemática de uma distorção ortorrômbica [18,19].

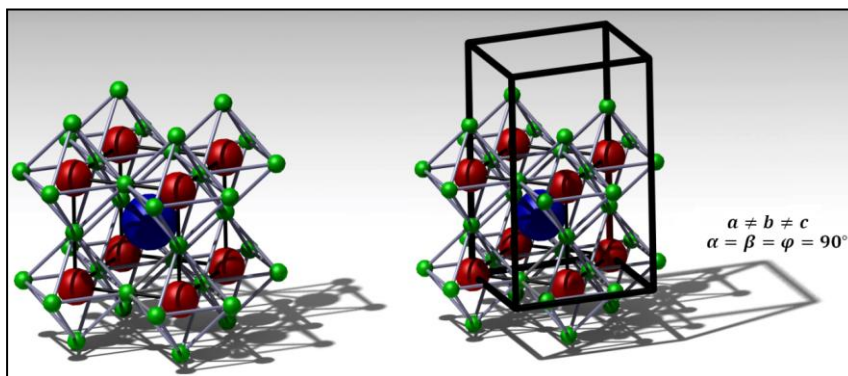


Figura 4 Estrutura da *perovskite* ideal (na esquerda); Distorção ortorrômbica (*Pbnm*) (na direita).

No entanto, o raio atómico do elemento terra-rara não é o único factor capaz de alterar a estrutura cristalina. Convém ter em mente o esquema da *figura 3* (*representação da direita*) onde se pode ver uma estrutura considerada como derivada da cúbica de faces centradas (*FCC*) contendo o catião A nos vértices do cubo e os oxigénios no centro das faces laterais do cubo, gerando um octaedro MnO_6 com um ião metálico de raio iónico pequeno (Mn) no centro, tendo apenas como átomos vizinhos mais próximos o oxigénio. Conforme a fórmula atómica, o manganês tal como já mencionado, dependendo da dopagem encontra-se no estado de valência +3 ou +4, a que corresponde 4 e 3 electrões $3d$, respectivamente. Estes são portanto os níveis atómicos, que não permanecem degenerados no sólido devido ao campo cristalino. Para que o levantamento da degenerescência ocorra, tem papel fundamental os níveis dos oxigénios vizinhos ao manganês, como se pode ver mais à frente [20].

Ainda referente à influência do factor de tolerância e ao raio iónico, *Cheong e Wang* [21] fizeram um estudo detalhado no sistema $A_{0,7}A'_{0,3}MnO_3$ e o qual pode ser observado na *figura 5*.

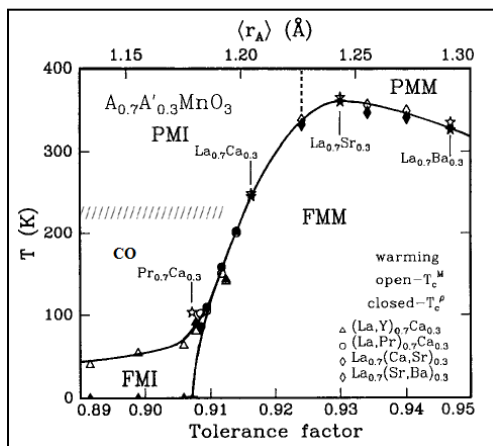


Figura 5 Representação esquemática do diagrama de fases da temperatura em função do factor de tolerância e do raio iónico médio na posição do elemento A, $\langle r_A \rangle$, para o sistema $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ [21].

A figura anterior apresenta o diagrama correspondente ao ordenamento de carga e às fases magnéticas. Aqui observa-se claramente o que já fora anteriormente citado, i.e., mesmo mantendo as proporções de Mn^{3+}/Mn^{4+} fixas, ocorrem mudanças nas propriedades do sistema, devido à variação do raio iónico e consequentemente do factor de tolerância. Consta-se que um aumento do raio iónico médio faz com que no sistema predomine um acoplamento ferromagnético metálico (FMM), apresentando valores para o factor de tolerância superiores a 0,905 e próximos da unidade. Contrariamente, para valores baixos do raio iónico médio e do factor de tolerância, observa-se a existência da fase ferromagnética isolante (FMI) abaixo da temperatura de transição, que passa a ter ordenamento de carga (CO) para valores acima do T_c e ainda fase paramagnética isolante (PMI) a temperaturas superiores. Observa-se também que a maior temperatura de transição FMM ocorre para o sistema $La_{0.7}Sr_{0.3}$, efeito causado pela presença do Sr na posição do elemento A.

Para finalizar e segundo Coey *et al.* [13], podem ocorrer três grandes tendências nas estruturas cristalinas e electrónicas das manganites. Referem-se a transição de estados electrónicos localizados para não localizados nas proximidades de $x \sim 0,3$ com o decréscimo da temperatura abaixo da T_c ; a transição da distorção Jahn – Teller estática para dinâmica do octaedro de oxigénio em torno do Mn^{3+} com o aumento da concentração de x (ou da temperatura) e ainda a transição do estado de ordenamento de carga em determinados valores de x para o estado de desordenamento de carga com a mudança na concentração de x ou aumento da temperatura.

1.2.3.Orbitais 3d

As orbitais 3d são orbitais relevantes tanto no entendimento das propriedades electrónicas como da estrutura cristalina e as relações interelectrónicas são criadas pelo campo cristalino electrostático gerado pelos iões de oxigénio que envolvem cada ião de manganês ($[Ar]4s^23d^5$), desdobrando-se em 5 estados degenerados da camada 3d do ião livre. Na estrutura cristalina da perovskite cúbica ideal as orbitais 3d dividem-se em dois níveis, com simetria cúbica: t_{2g} e e_g , sendo o primeiro nível três vezes degenerado (triplete), usualmente de menor energia, e o segundo nível duas vezes degenerado (duplete), de maior energia (figura 6).

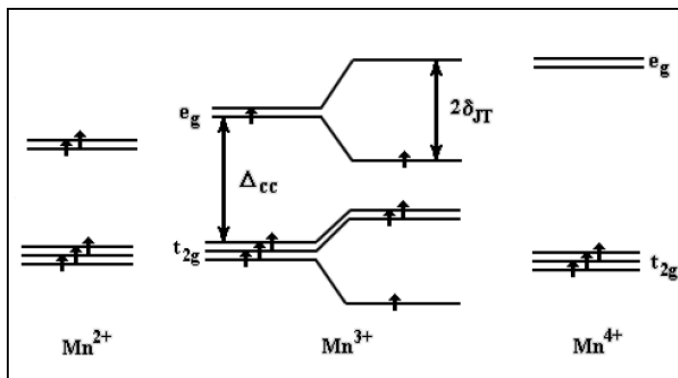


Figura 6 Ocupação dos níveis de energia dos íons de manganês sujeitos ao campo cristalino do octaedro de oxigênio que os rodeia. Δ_{cc} corresponde à diferença de energia devido ao desdobramento por campo cristalino e δ_{JT} corresponde à diferença de energia devido ao desdobramento por efeito JT [9].

O tripleto t_{2g} e o duplete e_g sofrem um desdobramento (causado pela presença da distorção *Jahn – Teller*) resultando primeiramente numa ocupação electrónica no tripleto t_{2g} e de seguida no duplete e_g . O manganês Mn^{3+} , de configuração $[Ar]3d^4$ possui $t_{2g}^3 e_g^1$ e o manganês Mn^{4+} , de configuração $[Ar]3d^3$ possui t_{2g}^3 . Esta configuração é alcançada quando as distâncias manganês-oxigênio são todas iguais. Uma distorção do octaedro faz com que a simetria do campo cristalino cúbico diminua, e portanto o manganês Mn^{3+} que possuía um único electrão no nível e_g , pode diminuir a sua energia com a rotação do octaedro – Efeito *Jahn – Teller* [15].

Isto pode ser compreendido através da degenerescência observada no nível t_{2g} e e_g cujas orbitais do primeiro nível correspondem a d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} e do segundo nível correspondem a $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$, como se pode ver pela análise da *figura 7*, onde é evidenciado o levantamento da degenerescência das orbitais $3d$ formada pelos átomos vizinhos do manganês, os oxigénios, criando as orbitais t_{2g} e e_g . Percebe-se também, que se houvesse alguma assimetria esta surgiria diferenciada nos níveis de energia destes orbitais.

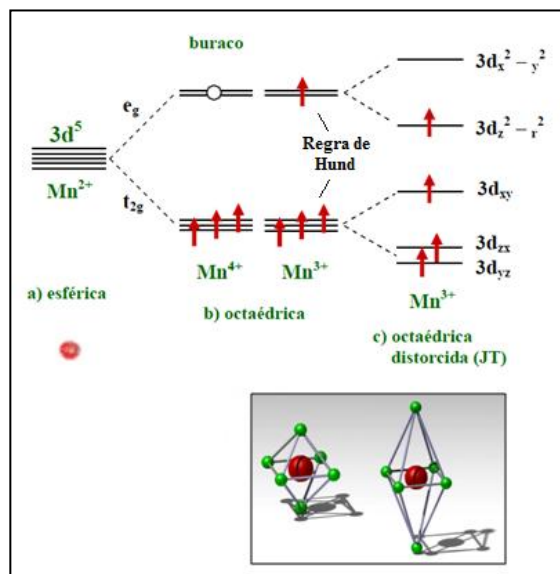


Figura 7 Representação esquemática do desdobramento dos níveis $3d$ num metal de transição, contendo os níveis de energia electrónicos dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} . No caso do ião livre os níveis são degenerados (simetria esférica) (a); em (b) os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} estão sujeitos a um campo cristalino com simetria octaédrica, levando a uma dupla degenerescência do nível e_g e tripla do nível t_{2g} ; em (c) o ião Mn^{3+} apresenta o efeito JT , que é evidenciado através da separação dos níveis de energia e_g e consequentemente distorção local da rede cristalina ocorrendo no octaedro $Mn^{3+}O_6$ [22].

Independentemente da separação dos níveis de energia ser inferior relativamente à separação de *Hund* observada entre os níveis t_{2g} e e_g esta ainda assim está presente nas estruturas reais das manganites quando as distâncias manganês-oxigénio não são iguais em todos os eixos. A distância ao longo do eixo z pode variar relativamente aos eixos x e y , dependendo da posição dos oxigénios apicais nos vértices dos octaedros. Este facto é de extrema importância pois permite decidir qual das orbitais do nível e_g tem energia mais baixa. Apresenta-se de seguida as figuras esquemáticas das orbitais dos electrões $3d$ num campo cúbico, *figura 8* [22]. Todas estas considerações permitem-nos portanto entender as estruturas reais que aparecem nestes compostos.

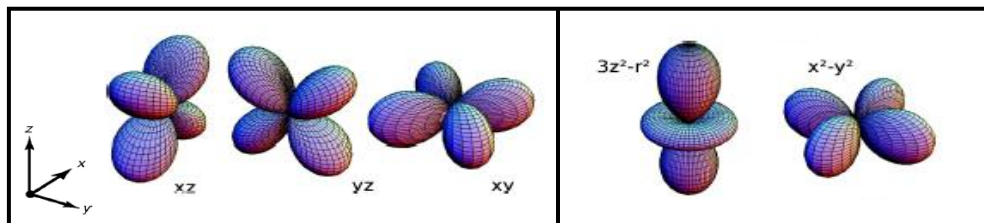


Figura 8 Representação esquemática das orbitais t_{2g} (na esquerda) e e_g (na direita) [9].

Pela *figura 8* verifica-se que as orbitais do nível t_{2g} são todas iguais excepto no plano em que são definidas enquanto as orbitais do nível e_g estendem-se ao longo do eixo z com um anel no plano xy , para o caso da orbital $d_{3z^2-r^2}$. Relativamente à orbital $d_{x^2-y^2}$, esta apresenta uma distribuição ao longo do plano xy sem grande extensão ao longo do eixo z . A forma espacial destas duas últimas orbitais referidas está então relacionada com a degenerescência dos níveis anteriormente especificados.

Relativamente às orbitais $2p$ do oxigénio estas são de 2 tipos:

- p_σ , se a orbital p se estende ao longo do eixo que une o oxigénio ao manganês centrado no octaedro;
- p_π , se a orbital p é perpendicular ao eixo anteriormente referido no caso de p_σ .

Na posição do oxigénio temos assim duas orbitais p_π e uma orbital p_σ ambas ocupadas com dois electrões. O levantamento da degenerescência num sólido com campo cristalino pode ser efectuada e as orbitais p_π ficam com menor energia que as orbitais p_σ .

1.2.4. Características electrónicas do ião de Manganês

Nas manganites, ocorre a coexistência de iões do metal de transição com diferentes valências. Assim, e para o caso do metal de transição manganês, o ião Mn^{2+} apresenta-se com uma configuração estável de energia ($[Ar]3d^5$), com uma densidade electrónica de simetria esférica e contendo as 5 orbitais d semi-preenchidas ($t_{2g}^3 e_g^2$ com $S = \frac{5}{2}$) e degeneradas, *figura 7a*). No entanto, considerando a estrutura cristalina anteriormente descrita, este ião forma uma estrutura octaédrica MnO_6 , rodeado por seis iões de oxigénio O^{2-} ($2p^6$) e portanto as orbitais $3d$ deste ião que se encontra nos estados de valência $+3$ ($t_{2g}^3 e_g^1$ com $S = 2$) e $+4$ (t_{2g}^3 com $S = \frac{3}{2}$) está sujeito aos efeitos do campo cristalino electrostático, provenientes deste octaedro formado. Com esta perturbação, as orbitais do sistema dividem-se nos dois níveis de energia também degenerados e anteriormente mencionados. O estado tripleto t_{2g} pode acomodar três electrões de energia mais baixa enquanto o estado duplete e_g consegue acomodar dois electrões com energia maior.

O Mn^{3+} apresenta 4 electrões na orbital d , sendo representado por $t_{2g}^3 e_g^1$, ou seja, três spins na orbital t_{2g} e um spin na orbital e_g , enquanto o Mn^{4+} ($3d^3$) apresenta 3 electrões na orbital d e um buraco ('hole doping'), sendo representado por $t_{2g}^3 e_g^0$. De acordo com a regra de *Hund*, S é máximo no caso de todos os spins estarem orientados paralelamente, de tal forma que $S = 2$ (Mn^{3+}) e $S = \frac{3}{2}$ (Mn^{4+}). A *figura 7b*) apresenta esta configuração para os dois iões de Mn com as suas respectivas valências. Além

disso e de acordo com a distorção *Jahn – Teller* (*JT*), esta configuração de simetria octaédrica ao redor do ião Mn^{3+} não é estável, sendo essa estabilidade obtida através da rotação e distorção interna do octaedro formado pelos oxigénios, devido às tensões elásticas que ocorrem na estrutura entre as ligações $Mn – O$. A *figura 7c*) representa a distorção *JT* no ião Mn^{3+} , evidenciado através da separação dos níveis de energia e_g . No entanto, esta distorção não ocorre independentemente em cada posição de Mn^{3+} , observando-se uma distorção *JT cooperativa*. Como os octaedros são todos interligados entre si, é intuitivamente claro que esta distorção seja colectiva. Note-se que o único ião que pode reduzir a sua energia através da distorção *JT* é o Mn^{3+} . Indiferente à distorção *JT*, os níveis de energia Mn^{4+} permanecem imutáveis perante a presença desta distorção. No entanto, os electrões e_g podem ganhar mobilidade (electrões de condução) e desempenhar um papel importante na condutividade eléctrica quando buracos (Mn^{4+}) são introduzidos nos níveis e_g do material. A transição do composto $LaMnO_3$ isolante para o estado condutor dá-se por meio de uma substituição química parcial, $La^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$, resultando na mudança de valência do ião de Manganês: $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. O ião de Mn com valência +4 perde o seu electrão e_g para o sistema implicando o aparecimento de um buraco, como se pode ver na *figura 7b*) [23,24].

1.3. Métodos de síntese dos compostos com dopagem

No âmbito do trabalho desenvolvido é de extrema importância retratar métodos de síntese dos compostos com dopagem uma vez que a estequiometria do oxigénio neste tipo de materiais normalmente é imperfeita, e portanto considerado outro factor relevante da valência mista do manganês. Trabalhos experimentais realizados por *Jonker e Van Santen* [6] e ainda por *Wold e Arnot* [25], demonstraram que factores como a temperatura e a pressão parcial de oxigénio durante o processo de síntese do composto, podem ser usados no controle da razão Mn^{3+}/Mn^{4+} . Para altas temperaturas ($\sim 1350^\circ C$) e atmosferas redutoras produzem-se baixas concentrações de Mn^{4+} e no caso oposto, considerando-se temperaturas inferiores ($\sim 1100^\circ C$) e atmosferas oxidantes, maiores concentrações de Mn^{4+} são geradas.

Como técnicas mais utilizadas na preparação de amostras de manganites referem-se a técnica *Sol – Gel* e a técnica convencional para materiais cerâmicos, *Reacção de Estado Sólido*. Na técnica *Sol – Gel* os compostos de manganites são normalmente preparados a partir de nitratos dos elementos envolvidos, enquanto na técnica convencional são utilizados óxidos e carbonatos. Devido aos diversos processos exigidos pela técnica *Sol – Gel*, esta permite obter grãos iniciais menores, além de proporcionar maior homogeneidade nos tamanhos dos grãos e menor porosidade. O resultado da sinterização depende de factores como a pressão e compactação, tamanho inicial do grão, tempo e temperatura de sinterização. Pressões de compactação elevadas podem originar um aumento da área de contacto entre as partículas e o processo de sinterização torna-se mais rápido.

Assim, autores como *Behadur et al.* [26] prepararam uma composição idêntica à estudada neste trabalho, no entanto, dopada com o ião Er ($La_{0,6}Er_{0,07}Ca_{0,3}MnO_3$) onde utilizaram os métodos de preparação convencional para materiais cerâmicos e o método *Sol – Gel*, para posterior comparação de resultados. Os resultados demonstraram uma diferença significativa no comportamento das propriedades eléctricas, magnéticas e estruturais (parâmetros de rede), quando o material foi preparado por diferentes métodos. Como possível causa sugeriram as diferenças na estequiometria do oxigénio. Como consequência da deficiência de oxigénio na amostra pode resultar uma grande concentração de iões Mn^{3+} , os quais possuem raio iónico maior comparativamente ao ião Mn^{4+} .

Estudos realizados por *Ju et al.* [27] na composição $La_{0,67}Ba_{0,33}MnO_3$ onde ocorre a variação da estequiometria do oxigénio entre 2,99 e 2,80, observa-se um alargamento da região de transição magnética com consequente diminuição nos valores de magnetização quando a quantidade de oxigénio da amostra diminui. Estes resultados apresentam-se similares à amostra preparada por *Behadur et al.* pelo método *Sol – Gel*, o que poderia ser razoável devido a que maior quantidade de oxigénio é utilizada para formar os óxidos de carbono e nitrogénio durante a decomposição do complexo citrato-nitrato.

Capítulo 2

Técnica de Fusão de Zona com Laser (LFZ)

2.1. Introdução

O processamento de materiais no estado cristalino exige que um conhecimento alargado das suas propriedades físicas seja feito assim como a determinação das condições mais favoráveis para o crescimento de cristais tendo em conta a adaptação às técnicas existentes. Em estudos anteriores à década de 70, para o desenvolvimento de materiais óxidos monocristalinos predominavam técnicas de crescimento tais como, *Bridgman*, *Czochralski*, entre outros. Com a evolução dos tempos, surgiram aumentos na preparação e crescimento de monocristais no formato de fibras ópticas cristalinas com aplicações em sensores ópticos, armazenamento óptico, mini-lasers de estado sólido, etc. Com este fim, desenvolveram na década de 80/90 a técnica *Fusão de Zona com Laser (LFZ)*, utilizada para o crescimento das mais diversas fibras monocristalinas, incluindo supercondutores, ferroelétricos, eutéticos, etc. A aplicabilidade desta técnica em fibras monocristalinas é importante para se obter a perfeição cristalina e a preservação da homogeneidade composicional dado que estas propriedades se tornaram essenciais para novas aplicações. Neste capítulo apresenta-se uma descrição pormenorizada de como se processa esta técnica, todas as suas especificações relevantes e ainda a importância do crescimento de monocristais por esta técnica.

2.2. Princípios Básicos da Técnica

Esta técnica, também referenciada na literatura como *Laser Heated Pedestal Growth (LHPG)* [28] surge associada ao facto de nos últimos anos existir a necessidade de desenvolver novos métodos para produzir um alinhamento cristalográfico nos materiais. Permite-nos a obtenção de fibras mono ou policristalinas com melhores propriedades estruturais, magnéticas, eléctricas, ópticas, entre outras. Consiste portanto, em fundir uma pequena região ou zona, na qual a pequena fracção de material fundido se move e arrasta consigo o soluto de forma controlada à medida que se desloca gerando atrás de si um material puro solidificado, denso, homogéneo e de composição bem definida. O movimento da zona fundida pode efectuar-se através do deslocamento do material ou da fonte de calor.

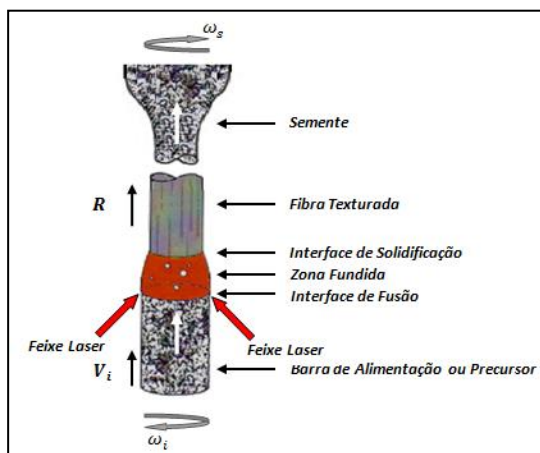


Figura 9 Esquema da técnica fusão de zona com laser com as várias regiões envolvidas no crescimento.

A fonte de calor pode variar desde aquecimento por resistências, feixe de electrões, indução, lâmpadas ou laser [29]. Neste caso, essa fonte de calor foi um feixe laser de CO_2 contínuo, com potência controlável, sendo esta a adequada para o presente trabalho pois permite obter uma focagem numa região mais pequena favorecendo deste modo elevados gradientes térmicos que fazem com que os materiais possuam uma maior orientação de grão. Esta fonte de calor permite assim realizar uma fusão controlada do material. Salienta-se ainda que a fonte laser pode ser utilizada em atmosfera ambiente, reactiva ou em vácuo. Torna-se conveniente o crescimento de materiais em atmosfera controlada nos casos em que é

necessária a manutenção da estequiometria de fibras monocristalinas e para o controlo do estado de valência de alguns elementos químicos sensíveis à natureza do ambiente de crescimento dado que certos compostos mudam os seus estados de valência dependendo da natureza do ambiente em que são preparados (reduzora, oxidante ou inerte).

Nesta técnica, o feixe laser após sofrer diversas reflexões vai incidir no topo de um precursor ou barra de alimentação de forma a originar o aparecimento de uma gota de material fundido, como se pode ver na *figura 10b*). Nessa gota vai ser mergulhada uma semente com composição idêntica à barra de alimentação e posterior crescimento, *figura 10c*). O processo de mergulhar a semente na gota tem de ser efectuado de forma cuidadosa de modo a evitar a sua solidificação. É de salientar que a potência do laser tem de ser devidamente controlada uma vez que a zona onde incide (zona fundida) tem de possuir uma tensão superficial que permita uma união entre o precursor e a semente. Por outro lado, a potência do laser na região fundida pode originar a evaporação de componentes voláteis do sistema. É ainda importante referir que a incidência do feixe laser sobre o topo do precursor tem de ser uniforme para evitar gradientes de temperatura indesejados na fase fundida. Convém assim, que os gradientes de temperatura radial sejam desprezíveis comparativamente aos gradientes de temperatura axial [30].

Assim, durante o processo de crescimento ocorre arrefecimento do material, após o seu afastamento do foco de incidência do laser, isto é, na interface entre a zona líquida e a semente ocorre a passagem do estado líquido ao sólido e crescimento do material. Esta passagem ocorre devido à redução da energia livre do sistema com redução da temperatura. De forma a favorecer a solidificação do material, a energia livre da fase sólida é inferior à da fase líquida, para temperaturas abaixo do ponto de fusão. São os elevados gradientes de temperatura na interface de solidificação que proporcionam uma orientação cristalina preferencial. Portanto, para o crescimento de monocristais de alta qualidade é fundamental que na direcção radial da barra de alimentação ocorra um aquecimento homogéneo de forma a minimizar os gradientes térmicos radiais prejudiciais. O crescimento processa-se pela translação ascendente e simultânea da semente e do precursor, com velocidades que podem ser iguais ou não, e com a zona fundida estática posicionada entre eles. A óptica responsável pela focalização tem de permitir concentrar a energia do feixe em regiões inferiores ao diâmetro da barra de alimentação para evitar o aumento excessivo da zona fundida e manter, assim, uma boa estabilidade.

É essencial, ao longo de todo o processo de crescimento garantir a sua estabilidade em termos de diâmetro, volume e temperatura da zona fundida, velocidade de alimentação e crescimento, constantes (*figura 10d*). É importante que o crescimento seja estacionário de modo a se obter uma fibra com uma secção transversal constante. A verificação de uma série de requisitos torna-se imprescindível, referindo-se a conservação da massa, da temperatura da região fundida, velocidade de alimentação e crescimento constantes. Esta técnica proporciona um produto final denso e homogéneo.

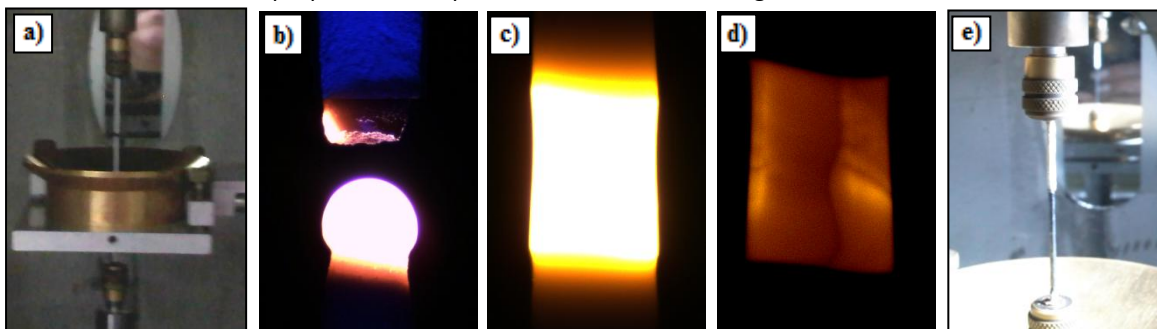


Figura 10 Etapas da técnica fusão de zona com laser. *a*) Alinhamento da semente com o precursor ou barra de alimentação; *b*) Formação da gota de material fundido; *c*) Junção da semente com o precursor formando a zona fundida; *d*) imagem de um processo de crescimento; *e*) Produto final.

Quanto à qualidade das fibras crescidas por LFZ esta depende do controlo de determinados parâmetros de crescimento [31]. Salientam-se a **potência e diâmetro do feixe laser**, os quais determinam a temperatura da zona fundida e os gradientes radial e axial; a **velocidade de crescimento (R)**, que afecta a velocidade de arrefecimento e o gradiente axial de temperatura que determinam a microestrutura final das fibras; a **razão entre as velocidades de crescimento e alimentação (R/V_i)**, que afecta o diâmetro da fibra; a **extensão e distribuição das correntes de convecção**, geradas pela velocidade de rotação da barra de

alimentação (ω_i), da semente (ω_s) e pelos gradientes térmicos e que permitem uma homogeneização térmica e composicional do fundido. Por último, a **atmosfera de crescimento**, onde a pressão parcial de oxigénio determina a natureza das fases que se formam. Ainda para o crescimento de materiais de elevada qualidade deve-se ter em atenção a forma geométrica das interfaces sólido-líquido, associada aos gradientes térmicos. Interfaces côncavas em relação ao líquido originam a formação de deslocamentos indesejáveis enquanto interfaces convexas ou planas minimizam esse problema. Apresenta-se de seguida uma representação esquemática onde se podem observar as diferenças entre uma zona líquida estável (forma convexa) e uma zona líquida instável (forma côncava). Note-se ainda que é a estabilidade desta zona que define se os parâmetros de crescimento são os mais apropriados para o crescimento em questão.

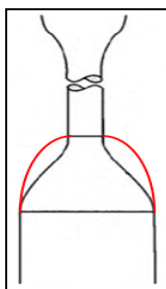


Figura 11 Representação esquemática de uma zona líquida estável e instável (a vermelho).

A técnica *LFZ* permite portanto crescer materiais com um elevado alinhamento de cristais, velocidades elevadas de crescimento, possibilidade de crescimento de materiais com altos pontos de fusão, formação de fases metaestáveis de elevada temperatura e fases de fusão incongruente. Todas estas características estão associadas ao intervalo de gradientes térmicos gerado na interface fibra-fundido (10^3 a 10^4 °C/cm), os quais se apresentam mais acentuados nesta técnica relativamente a outros métodos de crescimento de cristais [31]. Contudo, estes acentuados gradientes térmicos proporcionam desvantagens na medida em que induzem a presença de tensões térmicas elevadas, condicionando assim o diâmetro máximo do cristal que pode ser crescido sem fissuras. Particularizando, para o caso dos materiais de estudo neste trabalho, o crescimento apresentava-se algo instável devido à presença dessas mesmas tensões. Assim, para minimizar a formação de tensões na rede cristalina dos materiais crescidos, efectuou-se numa fase inicial um crescimento a velocidades mais elevadas (na ordem dos 100 mm/h), permitindo numa fase posterior efectuar o crescimento a velocidades mais lentas, sendo este o objectivo deste trabalho e de forma a permitir a obtenção de amostras monocristalinas. Assim, o precursor ou barra de alimentação que fornece material para a fase líquida, mantendo a zona fundida com volume idealmente constante e a semente, são constituídos por material previamente crescido.

Outra das vantagens associada a esta técnica que conta com a tensão superficial para manter a estabilidade da zona fundida corresponde à não utilização de cadinhos ou outro tipo de recipientes consideradas fontes involuntárias de contaminação no crescimento de cristais e tensões mecânicas de confinamento. A não utilização destes recipientes permite o crescimento de materiais cristalinos de elevada pureza. Contudo, esta técnica também apresenta desvantagens no que diz respeito à dificuldade em se crescer fibras a partir de materiais que tenham fusão altamente volátil ou fusão que apresenta evaporação incongruente (decomposição).

2.3.Importância e Crescimento de Monocristais pela técnica *LFZ*

Após o desenvolvimento do método de crescimento de *Fusão de Zona por Laser (LFZ)*, pesquisas direccionadas para a produção e determinação das propriedades físicas de fibras monocristalinas passaram a ter grande importância, evidenciando que todo o processo de preparação deste tipo de compostos envolve uma troca recíproca de átomos, moléculas ou iões entre as fases cristalina e de origem. No entanto, admitindo-se um equilíbrio termodinâmico, o balanço efectivo dessa troca será nulo. Caso haja perturbação deste equilíbrio em termos de temperatura, concentração, pressão, etc., ocorre o crescimento de uma das fases, que pode ser contínuo se o sistema trocar energia com a vizinhança. Desta forma, ocorre uma compensação em termos da diminuição da entropia ocasionada pelo crescimento, que tem de libertar o calor latente de solidificação [32].

Contudo, interferir de modo apropriado nos processos de crescimento com o intuito de modificar uma determinada propriedade de um monocristal torna-se uma tarefa algo difícil e por vezes morosa, limitada essencialmente pelos parâmetros termodinâmicos intrínsecos de alguns materiais. Devido às suas peculiaridades, estes materiais além das variações de temperatura e composição, não modificam convenientemente os potenciais químicos das fases em equilíbrio. É assim de extrema relevância haver um controlo dos parâmetros de crescimento, pois estes são os mais diversos possível dependendo do material em estudo e portanto implicam um processo de ajuste de parâmetros apropriado e individualizado. É importante que as fibras sejam produzidas com comprimento, diâmetro e orientação específica, daí nem todos os métodos de preparação de fibras monocristalinas permitirem esse controlo de forma satisfatória. Considera-se assim, que uma das técnicas de crescimento mais versáteis para a obtenção destas fibras seja a técnica de Fusão de Zona por Laser.

Esta técnica e cada material em específico exige assim uma exploração adequada dos diversos parâmetros de ajuste e os quais serão apresentados de seguida.

i) Alinhamento dos precursores

Uma das fases mais delicadas, importantes e que requer alguma paciência neste sistema passa por um bom alinhamento inicial do precursor e semente. É crucial e de extrema importância que se perca algum tempo nesta fase pois um alinhamento dito ideal faz com que a incidência do laser sobre a superfície do precursor seja uniforme, não esquecendo também o alinhamento do sistema óptico. Esta uniformidade provoca na zona fundida um bom alinhamento dos cristais, sem presença de tensões que levam à sua ruptura, dado que não ocorrem variações na direcção do gradiente térmico. Deste modo, não ocorre variação do fluxo de matéria na zona fundida e consequentemente não ocorrem diferenças quanto à composição e homogeneização local do cristal. Nesta fase, é ainda importante referir a qualidade dos precursores preparados. Convém que estes possuam um grau de compactação, homogeneidade e raio constantes ao longo do seu comprimento, minimizando ao máximo a formação de bolhas de ar durante o crescimento, fonte de instabilidade nesta zona e dificultando um crescimento estável ao longo de todo o processo.

ii) Determinação da velocidade e sentido de rotação dos precursores

A rotação dos precursores e consequentemente da zona fundida é determinante para permitir uma melhor homogeneização da gota e estabilidade dessa zona. Em geral, maiores velocidades de rotação originam uma gota com forma mais estável como consequência da redução da convexidade. No entanto, tem de se ter em atenção que essa velocidade também não pode ser demasiado excessiva pois dá origem ao aparecimento de bolhas de ar no cristal. Dependendo do material e da qualidade dos precursores produzidos o sentido de rotação que pode variar desde rotações no mesmo sentido, em sentidos opostos e ainda casos em que não se aplica também é essencial para uma boa homogeneização da zona fundida. Uma homogeneização o mais ideal possível permite que o fluxo de massa nesta zona não dê origem a tensões internas no cristal.

iii) Determinação da velocidade de alimentação (V_i) e crescimento (R) dos precursores

Sendo este um parâmetro decisivo na formação de segundas fases, fissuras, bolhas de ar, estabilidade da zona fundida e ainda no alinhamento e tamanho do cristal é importante que se faça um estudo e escolha adequados ao material em questão. A razão entre a velocidade de crescimento e alimentação afecta o diâmetro da fibra.

iv) Sentido de crescimento

Quanto ao sentido de crescimento, dependendo do facto de ser ascendente ou descendente este influencia a estabilidade da gota como consequência da capilaridade.

v) Potência incidente

A potência e diâmetro do feixe laser são cruciais para determinar a temperatura da zona fundida e os gradientes radial e axial.

vi) Temperatura da interface de fusão e gradiente térmico

Todos os parâmetros até então mencionados possuem um factor comum e o qual convém mencionar dada a influencia que contém na qualidade final do cristal formado. Corresponde à temperatura da interface de fusão e ao gradiente térmico que os materiais ficam sujeitos. Os óxidos são maus condutores térmicos e portanto quando sujeitos a temperaturas elevadas características desta técnica, originam gradientes térmicos elevados e portanto possibilidade de tensões internas na direcção do crescimento, com possibilidade de desenvolvimento de fissuras ao longo do cristal. Note-se no entanto, que a evaporação e segregação de componentes podem ser reduzidas com menores temperaturas, contudo esta condição pode dar origem ao aparecimento de um maior número de bolhas de ar presentes no cristal.

vii) Condições necessárias para o crescimento dos diversos materiais por LFZ

A expansão desta técnica a todo o tipo de materiais nem sempre é possível. Existem alguns requisitos mínimos necessários que se devem verificar para se poder crescer por esta técnica. Assim, se o sistema de crescimento não possuir uma câmara de crescimento isolada da atmosfera, então, o crescimento de materiais susceptíveis de oxidação torna-se impossível. Somente materiais que já sejam óxidos ou que não sejam oxidáveis podem ser crescidos.

Outro factor interessante corresponde à condutividade térmica do material do qual surge o gradiente térmico. Um bom alinhamento da estrutura cristalina está associado aos elevados gradientes térmicos característicos desta técnica e portanto formação de fases metaestáveis consequência do rápido arrefecimento do cristal. Com isto, é importante que o material a ser crescido possua condutividade térmica baixa.

Por último e com o intuito de beneficiar uma boa qualidade do cristal produzido são necessários baixos coeficientes de expansão térmico, associados à variação de volume do cristal com a variação da temperatura. Com isto, a invenção desta técnica tornou-se uma das mais utilizadas para preparação de monocristais no formato de fibras.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1.Introdução

Neste presente capítulo pretende-se fornecer uma descrição pormenorizada do método de síntese do pó de manganite dos compostos $La_{0,7-x}(Eu,Y)_xCa_{0,3}MnO_3$ para diferentes dopagens (2%; 4%; 6% Eu e 0,8%; 1,6%; 2,5% Y) e o método de preparação das barras de alimentação (ou precursor) que serviram de amostras para este trabalho. O método de preparação dos precursores com recurso a uma extrusão a frio é um processo considerado relativamente simples e permite ter uma boa base para incorporação no sistema LFZ . No âmbito deste trabalho as fibras crescidas por LFZ foram intencionalmente dopadas com os iões citados, onde os critérios na escolha dos iões residiram no facto de estes serem não magnéticos, provocando assim alterações em termos do volume da célula e não da sua estrutura magnética. Nesta fase é importante relembrar que as propriedades físicas das manganites são fortemente influenciadas por uma pressão interna, gerada pela substituição do catião A por iões de diferentes raios iónicos. Como principal efeito da variação do raio iónico médio ($\langle r_A \rangle$) tem-se a variação do ângulo de ligação $Mn-O-Mn$, resultando num aumento da distorção da estrutura cristalina. Espera-se no caso de uma estrutura cúbica ideal um ângulo de ligação de 180° . Uma redução de $\langle r_A \rangle$ e, consequentemente, do factor de tolerância t , provoca de forma não sistemática, uma contracção na distância dessa ligação. Este resultado está de acordo com o decréscimo de T_C , para um decréscimo de $\langle r_A \rangle$, resultado observado nestes compostos. Outro parâmetro relevante e que determina as propriedades físicas das manganites é a desordem introduzida pelas substituições químicas na posição A , definida pela variância, $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$ [33-37]. Trabalhos realizados por Rodriguez – Martinez e Attfield [36,37] indicaram que o T_C pode ser reduzido apreciavelmente se σ^2 for modificado mantendo-se $\langle r_A \rangle$ constante. Desta forma, as dopagens de 2,4,6% Eu e 0,8; 1,6; 2,5% Y foram escolhidas para que uma diminuição do raio iónico médio se verificasse assim como do factor de tolerância, mantendo-se constante a variância (figura 12). Como raios iónicos tem-se La^{3+} ($\langle r_{La} \rangle = 1,216 \text{ \AA}$), Eu^{3+} ($\langle r_{Eu} \rangle = 1,12 \text{ \AA}$) e Y^{3+} ($\langle r_Y \rangle = 1,075 \text{ \AA}$).

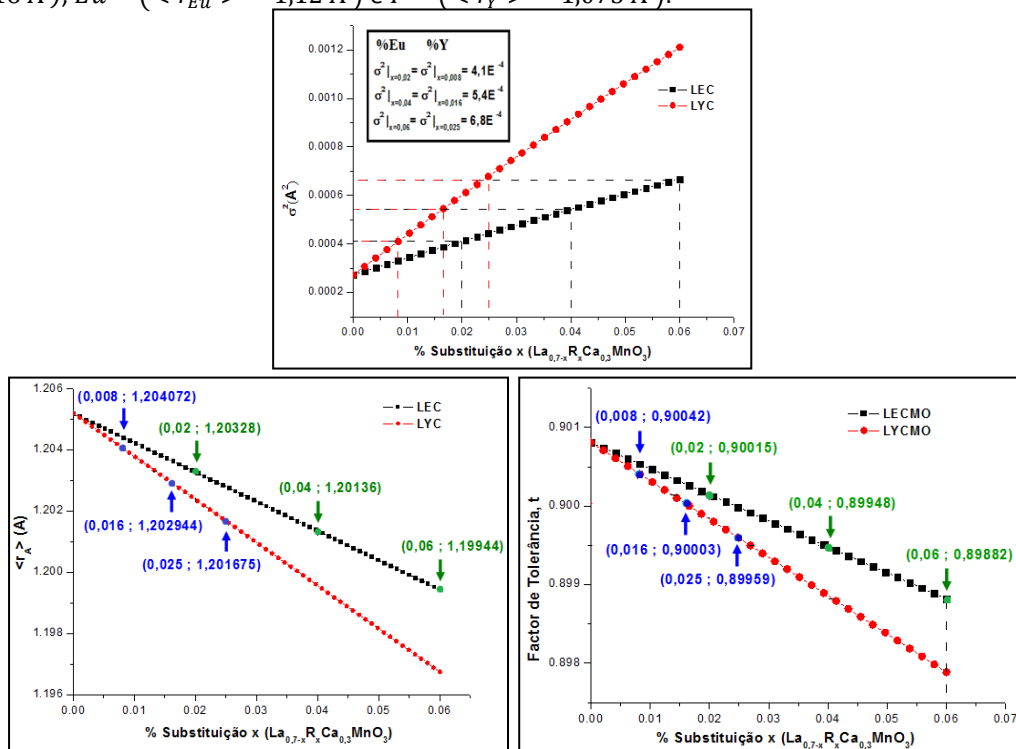


Figura 12 Dependência da variância (σ^2), raio iónico médio ($\langle r_A \rangle$) e factor de tolerância (t) em função da substituição x .

Descreve-se ainda como se processa o crescimento destas fibras pela técnica *LFZ*, assim como todas as técnicas de caracterização microestrutural e física, caracterização cristalográfica e técnicas de medição das propriedades magnéticas das amostras efectuadas. O fluxograma a seguir descrito apresenta as diversas etapas experimentais realizadas sobre os compostos referidos.

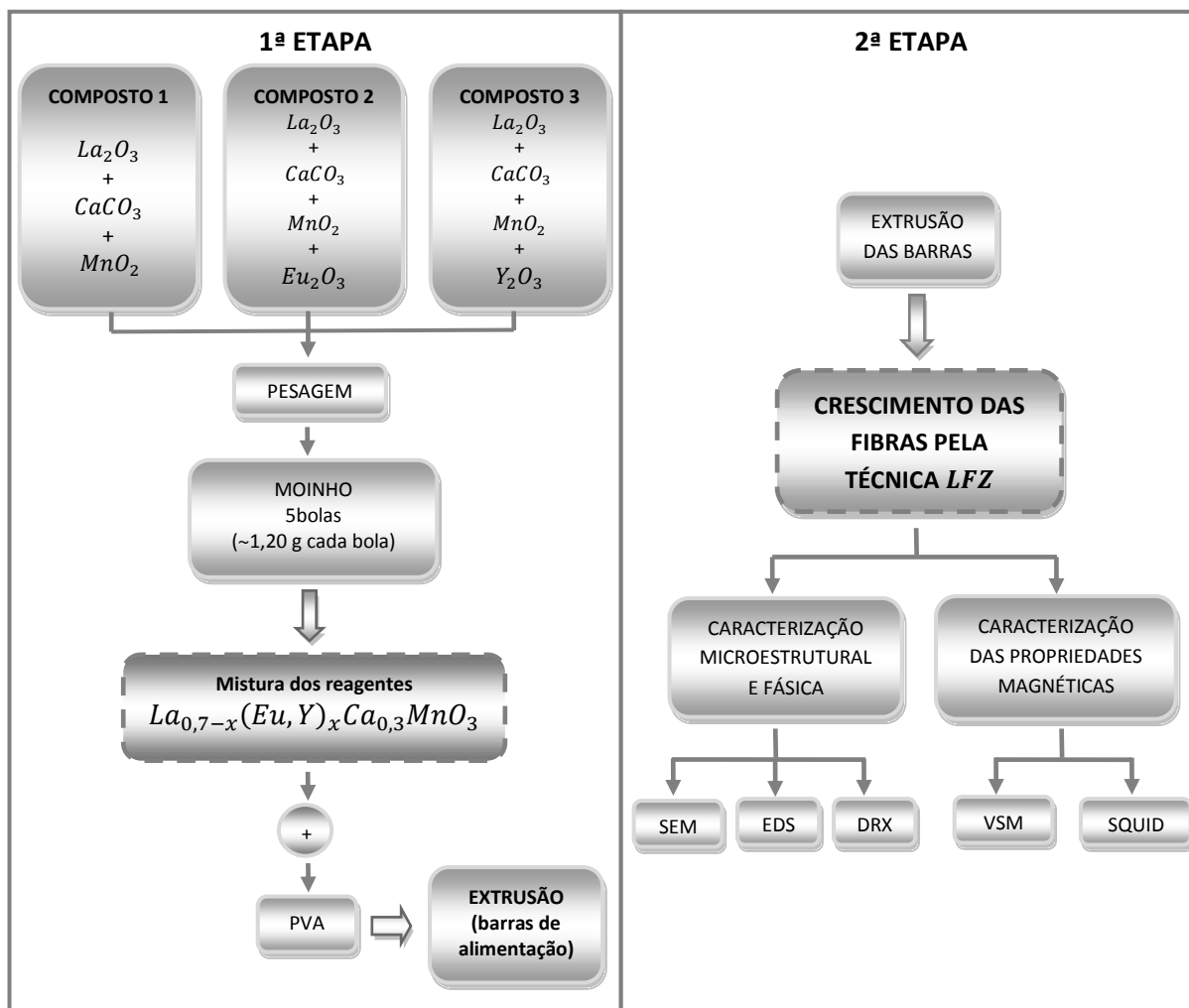


Figura 13 Fluxograma contendo as etapas realizadas no decorrer de todo o procedimento experimental.

3.2. Síntese das manganites

3.2.1. Moagem do pó cerâmico

Pesaram-se quantidades estequiométricas de La_2O_3 (Aldrich; 99,99% puro), MnO_2 (Merck; 99,0% puro), $CaCO_3$ (Aldrich; 99,0% puro), Eu_2O_3 (Aldrich; 99,9% puro) e Y_2O_3 (Aldrich; 99,9% puro) para posterior obtenção dos pós de manganite, $La_{0,7-x}(Eu,Y)_xCa_{0,3}MnO_3$, com as dopagens pretendidas. Pesquisas teóricas efectuadas relativamente aos reagentes anteriormente descritos revelaram que o La_2O_3 , $CaCO_3$, Eu_2O_3 e Y_2O_3 apresentam características higroscópicas e possuem portanto a capacidade de atrair moléculas de H_2O a partir do meio ambiente quer por absorção ou adsorção. Quando o seu grau de absorção de água é relativamente elevado, o material começa a dissolver-se na própria água absorvida. De forma a garantir a composição estequiométrica colocou-se este composto na estufa durante um período de tempo de aproximadamente 20 minutos e a uma temperatura de 80°C.

Conhecida a quantidade de cada composto a utilizar procedeu-se de seguida à sua pesagem e posterior moagem através da utilização de um moinho de bolas. Esta moagem é um processo necessário quando se pretende a redução do tamanho de grão e uma eficiência na homogeneização da mistura. Antes

de se colocar as quantidades de compostos devidamente pesadas colocou-se um conjunto de 5 esferas de ágata (1.20 gramas – peso aproximado de cada esfera) dentro do respectivo vaso que têm como finalidade promover uma maior moagem e mistura dos reagentes para posterior obtenção dos pós de manganite. As colisões entre as partículas de pó com as esferas e as paredes do vaso, promove a mistura e moagem dos reagentes. Grande parte da energia dispendida no processo de moagem é libertada sob a forma de calor, aumentando localmente a temperatura das partículas, ou seja, através dos sucessivos choques entre as esferas de ágata e os pós dos óxidos promove-se um aumento da temperatura. Como o moinho possui 2 vasos, o segundo vaso teve de ser compensado com o mesmo peso do vaso que tem as esferas e os reagentes, adicionando-se para tal areia, garantindo desta forma um equilíbrio do moinho durante o processo de rotação. A preparação do pó no moinho obteve-se após um período de tempo de 30 minutos dividido em dois ciclos de 15 minutos cada, com velocidade de rotação de 500 rpm.



Figura 14 Fotografia do moinho utilizado, *Fritsch Premium Line*, e do respectivo vaso com as esferas no seu interior.

Como parâmetros macroscópicos que afectam o processo de moagem salientam-se o tipo de moinho, a relação de carga, a contaminação (pela atmosfera de moagem e pelas ferramentas envolvidas na moagem), o tempo de moagem e o tamanho do vaso. Descrevem-se de seguida em maior detalhe os parâmetros macroscópicos com mais influência no trabalho desenvolvido.

i) Relação de carga

A relação entre a massa das bolas e a massa do pó utilizado é denominada como relação de carga e, considera-se um parâmetro importante que determina a cinética do processo de moagem. Quanto maior for esta relação de carga, menor é o tempo de moagem necessário para se atingir o estado final da transformação em curso. Um aumento da relação de carga significa portanto um maior número de colisões por unidade de massa e tempo que, por sua vez, proporciona um incremento de temperatura associado, podendo também aumentar o grau de contaminação do pó com o material dos moentes e do vaso.

ii) Contaminação

O processo de contaminação pode ocorrer através da atmosfera de moagem ou pelo desgaste das ferramentas de moagem como é o caso das esferas e do vaso. Durante os impactos mais energéticos as partículas não só se aglomeram entre si como também entre as bolas e o vaso do moinho, incorporando os possíveis metais constituintes dos mesmos. Para que ocorra uma atenuação dos efeitos deste tipo de contaminação, devem-se utilizar ferramentas de moagem cuja composição seja semelhante à dos materiais a serem processados e cujo desgaste não seja um contaminante danoso para os materiais processados, daí se utilizar a ágata como material preferencial das ferramentas de moagem. A moagem efectuada neste trabalho foi realizada à temperatura ambiente. Quando nesta está presente O_2 e N_2 , é suficiente para alterar significativamente a composição dos materiais que estão a ser processados, chegando mesmo a alterar o parâmetro de rede dos mesmos. Uma forma de evitar a contaminação pela atmosfera de moagem, consiste em operar sob vácuo ou sob uma atmosfera inerte.

iii) Tempo de moagem

O tempo de moagem deve ser seleccionado de forma a que o estado estacionário seja atingido, a partir do qual as partículas processadas não manifestem transformações mensuráveis. Nesta situação, considera-se que o tempo de moagem possui uma dependência com a relação de carga e a intensidade de moagem. Deve-se ter ainda em consideração que a contaminação aumenta para maiores tempos de processamento das amostras e quando esta é considerada nefasta para o processo pretendido, o tempo de moagem deve ser apenas o estritamente necessário.

3.2.2. Extrusão das barras de alimentação

A preparação das barras de alimentação e das sementes para o processo de fusão de zona com laser é feita através de um método denominado extrusão a frio, que consiste na obtenção de fibras com diâmetro entre 1 e 2 milímetros e com a geometria adequada para o crescimento das mesmas pela técnica LFZ. Para que a extrusão dos pós se verifique é necessário misturá-los com um ligante de forma a gerar uma pasta. Como ligante é usado o álcool polivinílico (PVA), de fórmula química CH_2CHOH^- (Aldrich; 99,0% puro), misturado com água numa proporção de 5g/5ml. Uma vez que este pó tem tendência a aglomerar, as quantidades de álcool polivinílico adicionadas são relativamente pequenas para não se formarem flocos ao mesmo tempo que se agita com uma vareta de vidro e um magnete e se procede a um aquecimento da mistura. O processo de aquecimento para se dissolver o álcool polivinílico na água tem de ser efectuado de forma controlada para que o mesmo não entre em ebulição. No final, pretende-se obter um ligante que não é nada mais do que um álcool viscoso. É ainda preciso ter em conta que o processo de arrefecimento é feito ao ar e que durante o arrefecimento a viscosidade do ligante tende a aumentar. De seguida, coloca-se o pó obtido no processo de moagem num almofariz e desagrega-se com um pilão com o intuito de se obter uma granulometria uniforme. A este pó adiciona-se o PVA, o ligante que vai permitir a aglomeração dos grãos, sendo a quantidade de pó e de PVA utilizados tais, que se possa formar uma pequena pasta cerâmica em forma de cilindro para posterior introdução na extrusora e consequente extrusão, *figura 15*.



Figura 15 Etapas envolvidas no processo de extrusão.

Como produto final os precursores devem ter um grau de compactação, homogeneidade, distribuição uniforme de porosidade e raio constantes ao longo do seu comprimento. Esta distribuição uniforme é conseguida através do método de preparação das amostras.

3.3. Processamento das fibras pela técnica LFZ

O processamento das fibras pela técnica LFZ permite obter materiais com um acentuado grau de alinhamento dos cristais na direcção do eixo da fibra. Esse alinhamento de grão por esta técnica está relacionado com o elevado gradiente de temperatura e taxa de crescimento das fibras. Na *figura 16* pode-se observar uma fotografia esquemática do equipamento de fusão de zona com laser utilizado para a realização do presente trabalho. O sistema é constituído essencialmente por um feixe laser de CO_2 que corresponde à nossa fonte de aquecimento, motores de controlo dos movimentos de rotação e de translação do precursor e da semente, uma câmara de crescimento e uma câmara de filmar para se controlar o próprio crescimento. A fonte de aquecimento utilizada para fundir uma zona específica do material é um laser com comprimento de onda de $10,6 \mu m$ e potência na ordem dos 200 W. O sistema laser é refrigerado através de um caudal de água que circula num ciclo fechado.

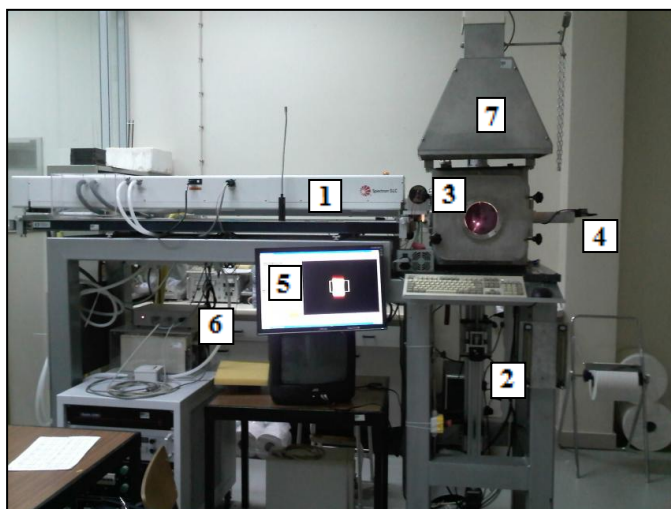


Figura 16 Equipamento de fusão de zona com laser. (1) Laser de CO_2 (2) Quatro motores -movimento de rotação e translação (3) Câmara de crescimento (4) Câmara de filmar (5) Sistema de controlo (6) Fonte de alimentação do laser (7) Sistema de escape de gases.

O sistema de controlo dos motores para os movimentos de rotação e translação foi desenvolvido de forma a permitir um controlo simultâneo dos 4 motores que se encontram na parte exterior da câmara de crescimento como se pode verificar na *figura 16*. Dois dos motores são responsáveis pelas velocidades de alimentação (V_i) e de crescimento (R) e os outros dois são responsáveis pelo movimento de rotação da barra de alimentação (ω_i) e da semente (ω_s). Este movimento de rotação associado às correntes de convecção criadas pelo elevado gradiente de temperatura é de extrema importância permitindo que o material fundido se torne o mais homogêneo possível. Para essa homogeneização ser ainda mais completa normalmente utilizam-se velocidades de rotação da barra de alimentação e da semente em sentidos opostos.

Durante todo o processo de crescimento das fibras um dos factores de maior importância diz respeito à câmara onde se efectua o crescimento, *câmara de crescimento*. Dentro desta câmara existe um sistema óptico bastante complexo de modo a permitir uma focagem do feixe laser numa zona específica da barra de alimentação, concretamente no topo desta. É importante que o feixe laser incida de igual forma em todo o diâmetro que constitui o topo do precursor de modo a se obter uma fusão homogênea. O sistema óptico é formado por um reflexicone, um espelho plano e um espelho parabólico como se pode observar na *figura 17*. O feixe cilíndrico ao incidir no reflexicone transforma-se num feixe em forma de coroa circular. De seguida este feixe vai ser reflectido pelo espelho plano que o direcciona para o espelho parabólico que faz a convergência do feixe e permite obter a incidência pretendida no topo da barra de alimentação.

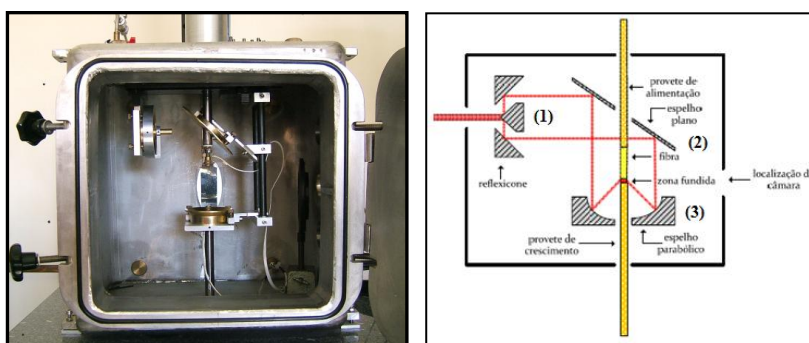


Figura 17 Esquema do interior da câmara de crescimento (na esquerda) e percurso sofrido pelo feixe laser no interior da câmara (na direita). (1) Reflexicone (2) Espelho plano (3) Espelho parabólico [29].

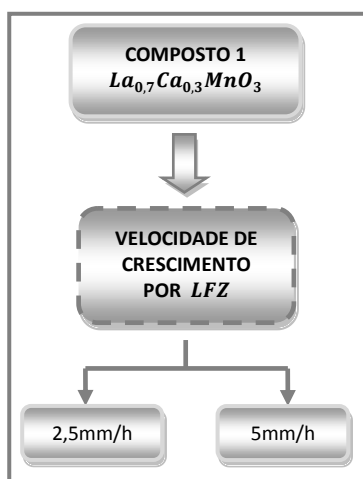
Uma vez conhecido o interior da câmara de crescimento e o percurso sofrido pelo feixe laser no seu interior é de salientar a extrema necessidade de um bom alinhamento vertical da barra de alimentação com a semente uma vez que um mau alinhamento é comprometedor do êxito de crescimento. A câmara de

filmar acoplada a este sistema pode aqui também ser utilizada para se observar o grau de alinhamento obtido, sendo posteriormente colocados em rotação os motores da barra de alimentação (ω_i) e da semente (ω_s). Efectuados todos estes procedimentos pode-se iniciar o crescimento. Para tal, faz-se incidir o feixe laser no topo do precursor durante alguns segundos até se garantir que o fundido obtido é homogêneo e se formar uma espécie de gota. Mergulha-se lentamente a semente até entrar em contacto com a zona fundida, procedendo-se finalmente ao início do crescimento propriamente dito tendo em conta os parâmetros já introduzidos no sistema. Note-se ainda que existem materiais que apresentam alguma instabilidade no crescimento e portanto têm de ser submetidos a um tratamento térmico para se obter um material com uma maior consistência e consequente eliminação do *PVA*. Este processo é denominado de sinterização e consiste em aquecer um material compactado no qual a temperatura de processamento é sempre menor que a sua temperatura de fusão. Este processo provoca alterações microestruturais e tem como finalidade obter uma fibra sólida e com consistência mecânica. Quando as amostras são levadas ao forno deve-se ter em atenção as primeiras etapas submetidas pelas mesmas, de forma a não se verificar um aumento muito brusco da temperatura do material, eliminando-se assim o *PVA* sem que ocorra desagregação do pó. Este não foi o caso dos materiais em estudo e, portanto, estes procedimentos não foram necessários. Apresenta-se de seguida uma foto do processo de crescimento de uma fibra e o resultado final obtido.



Figura 18 Foto da zona fundida durante o crescimento de uma fibra (imagem da esquerda) e a fibra obtida (imagem da direita).

No âmbito deste trabalho foram efectuados e estudados crescimentos de fibras variando-se alguns tipos de parâmetros, os quais vão ser discriminados de seguida num fluxograma com intuito de uma melhor perceptibilidade.



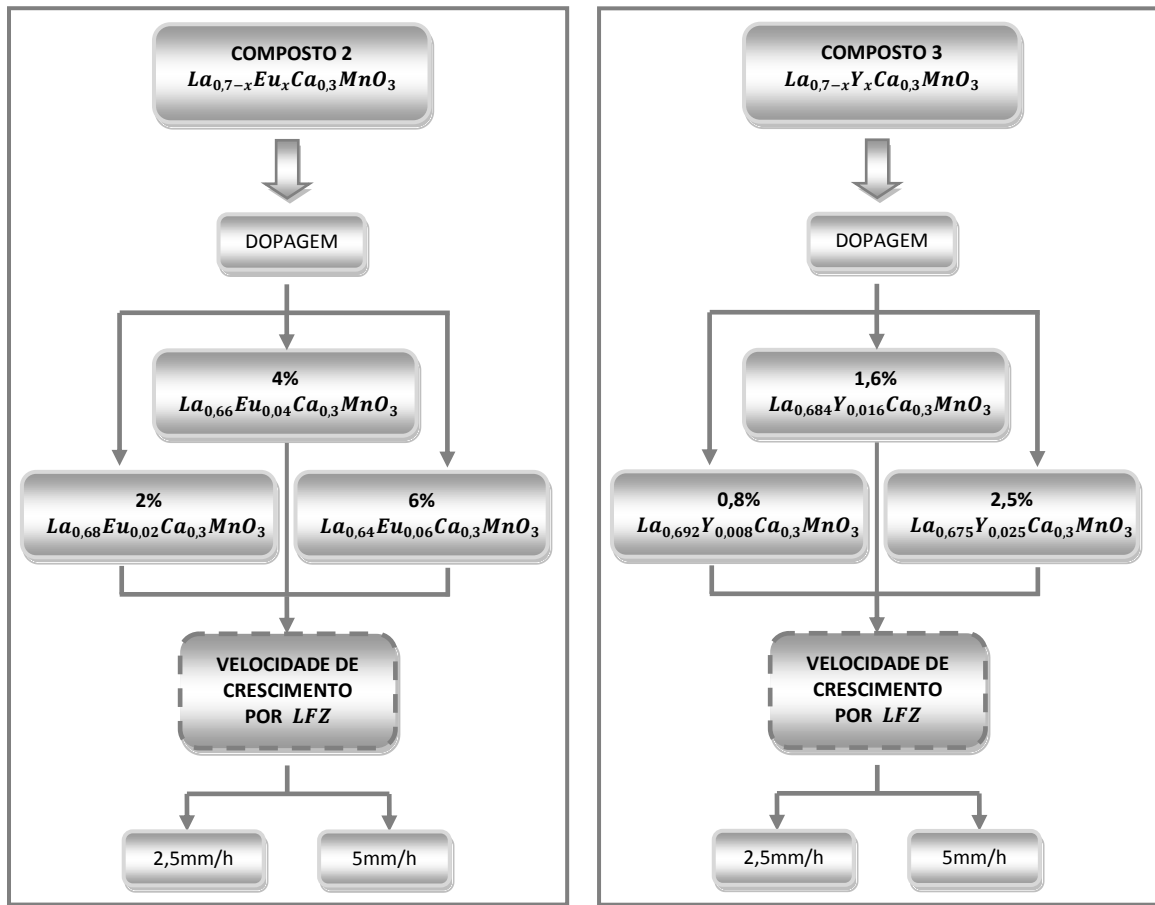
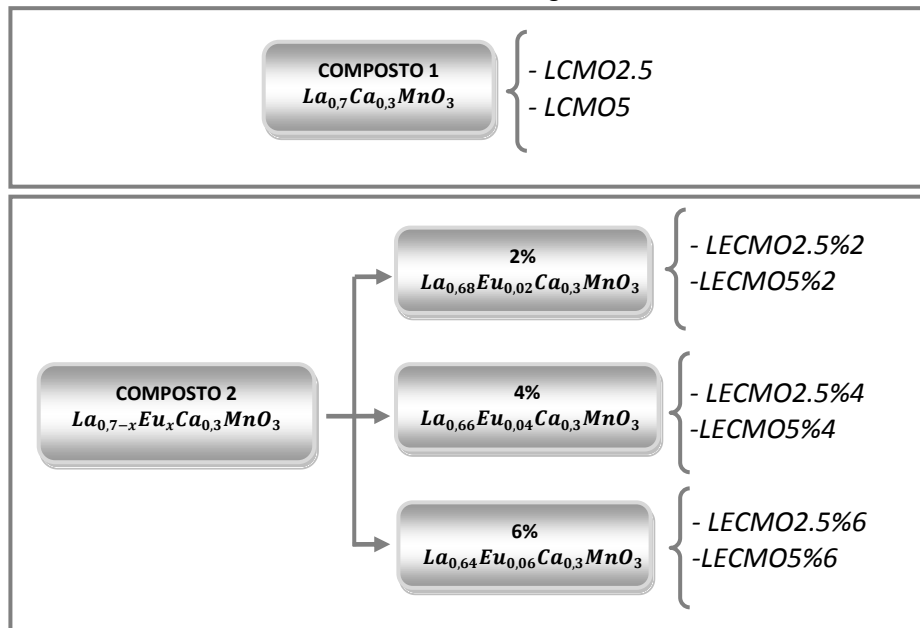


Figura 19 Fluxograma contendo os vários compostos estudados.

Todos os restantes parâmetros de relevo para o crescimento das fibras, nomeadamente a potência do laser ($P = 49W$), a velocidade de rotação ($\omega_i = -5rpm$ e $\omega_s = 10rpm$) e razão $\frac{V_i}{R} \approx 1$ foram mantidos constantes e foram seleccionados de modo a originar uma estabilidade na zona fundida, sendo a tensão superficial e a potência do laser fundamentais para garantir o equilíbrio do sistema e controlo da temperatura da zona fundida, respectivamente. Com este trabalho pretendeu-se estudar e caracterizar a microestrutura e as propriedades magnéticas de fibras crescidas a velocidades lentas (2,5 e 5mm/h). Foram portanto estudados compostos com diferentes dopagens e 2 velocidades de crescimento, perfazendo um total de 14 amostras e identificadas da seguinte forma,



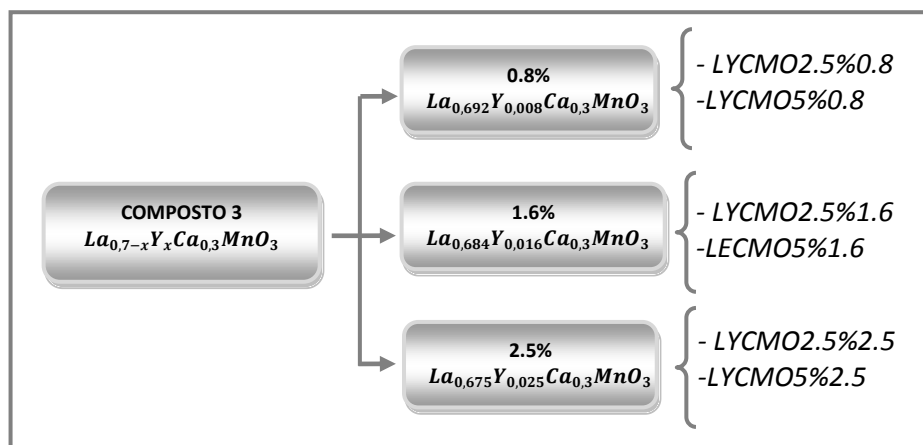


Figura 20 Fluxograma com identificação das amostras.

3.4. Técnicas de Caracterização das Amostras

3.4.1. Análise Microestrutural e Física

3.4.1.1. Microscopia Electrónica de Varrimento

Devido ao avanço que se tem efectuado na área dos materiais, houve necessidade de analisar os fenómenos que ocorriam à escala micrométrica daí o uso do Microscópio Electrónico de Varrimento para a observação e caracterização de materiais em termos microestruturais. Esta análise microestrutural é importante pois permite compreender as correlações microestrutura-defeitos-propriedades. Este instrumento permite então analisar uma área que é irradiada por um feixe fino de electrões e dá origem a electrões secundários, retrodifundidos, Auger, Raios X característicos e fotões com várias energias.

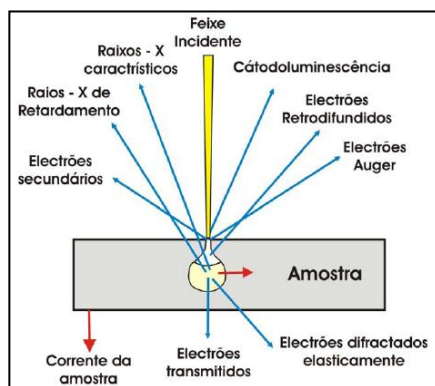


Figura 21 Radiação emitida pela amostra [38].

O seu uso efectua-se quando se pretende obter não apenas uma caracterização microestrutural de materiais mas também caracterização de pós, análise de fracturas, controlo de revestimentos cerâmicos, entre outros. O SEM é um equipamento bastante versátil pois possibilita a utilização de amostras de dimensões mensuráveis (volumes de alguns cm^3) mas que exige uma preparação das amostras (polimento) quando se pretende estudar a microanálise quantitativa e a sua observação no modo de electrões retrodifundidos. Permite ainda uma observação com elevada resolução, diversidade de ampliações e obtenção de grande quantidade de informação sobre as características da amostra. Este instrumento quando associado a um espectrómetro de raios X permite obter a composição de fases e variação da composição elementar. A amostra a ser analisada tem de possuir uma estabilidade nas condições de alto vácuo assegurada por um conjunto de uma bomba rotativa e difusora (10^{-4} Pa) [39], estabilidade na interacção com o feixe electrónico e possuir boa condutividade eléctrica superficial daí a necessidade de um revestimento condutor.

Relativamente ao princípio de funcionamento do *SEM* este baseia-se no varrimento da superfície da amostra por um feixe de electrões focado que em sintonia com o varrimento de um monitor de visualização permite uma correspondência, ponto por ponto, entre a região observada da amostra e a imagem. As interacções entre o feixe de electrões e a amostra podem-se classificar em interacções elásticas e não elásticas mas ambas podem ser usadas na obtenção de informação sobre a natureza da amostra. Interacções elásticas ocorrem quando a trajectória do feixe de electrões que incide na amostra é alterada dando origem à emissão de electrões retrodifundidos e sem alteração da energia de forma significativa, isto é, existe colisão de electrões energéticos com o núcleo dos átomos protegidos por electrões de reduzida energia de ligação. Nas interacções não elásticas há transferência de energia para o sólido originando electrões secundários, Auger, raios X, radiação electromagnética, etc [40]. Estes dois processos ocorrem simultaneamente, no entanto, a interacção elástica permite um desvio na direcção inicial do feixe de electrões proporcionando uma dispersão através do sólido enquanto a interacção não elástica reduz a energia do feixe de electrões incidente até ser detectada pelo sólido.

Para que uma observação das amostras seja feita no *SEM* tem de se proceder à deposição de uma fina camada de carbono sobre a superfície da amostra, tornando-a condutora. Deste modo evita-se uma acumulação de cargas em zonas com baixa condutividade eléctrica que, por sua vez, desviam o feixe de electrões, com consequente degradação da imagem obtida.

3.4.1.2. Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

O desenvolvimento de espectrómetros de dispersão de energia capazes de funcionar com baixos níveis de corrente do feixe electrónico permitiu determinar qualitativa e quantitativamente a composição elementar local de uma amostra. A análise qualitativa consiste na identificação de elementos presentes num ponto ou numa área da superfície da amostra e para tal tem de se conhecer a energia específica dos picos de raios-X para cada elemento. Relativamente à análise quantitativa, esta diz respeito à determinação da composição elementar da amostra sendo esta determinação feita por comparação da intensidade de riscas espectrais características (subtraindo o fundo contínuo) de uma amostra, com a intensidade das mesmas riscas, obtida nas mesmas condições em amostras de elementos puros ou composição bem conhecida. Convém ainda referir que uma análise por microanálise de raios X deve ter em atenção se a amostra possui superfície plana e é localmente homogénea. Se estes parâmetros se verificarem a caracterização local pode ser realizada sem qualquer precaução. Caso não se verifiquem, a caracterização local da amostra tem de ser acompanhada pelas condições de orientação da superfície, nomeadamente efeitos de sombra, excitação indirecta, etc [40].

3.4.2. Análise Cristalográfica

3.4.2.1. Difracção de Raios-X

A análise local de materiais, com base no espectro de emissão de raios X é uma das técnicas mais utilizadas em microanálise. O método de difracção de raios X é o mais indicado para determinar a estrutura dos materiais cristalinos e identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras. A partir dos espectros de difracção de raios-X podem ainda ser determinados os parâmetros da rede, a orientação cristalográfica, o tamanho das cristalites, entre outros [40]. Os raios X são radiação electromagnética (fotões) de baixo comprimento de onda (alta energia) que possuem a capacidade de atravessar a matéria, poder ionizante e invisível ao olho humano. Os raios-X são gerados pela desaceleração dos electrões em cátodos metálicos ou pela excitação inelástica dos electrões das camadas interiores. Se estes incidirem numa substância com estrutura aleatória vão-se dispersar em todas as direcções, no entanto, se existirem planos cristalinos ordenados dá-se a interferência construtiva dos raios-X em direcções preferenciais. A difracção de raios-X em cristais segue a *Lei de Bragg* que se identifica com a seguinte equação,

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

A variável d corresponde à distância entre planos atómicos num cristal, a variável λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente, n é a ordem de difracção e θ o ângulo de incidência. A

Lei de Bragg é portanto usada para explicar os padrões de interferência de raios-X como se pode ver através da análise da *figura 22*.

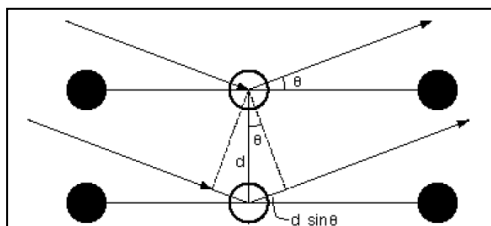


Figura 22 Difracção de raios-X num cristal [38].

3.5. Técnicas de medição das propriedades magnéticas

3.5.1. Magnetómetro de Amostra Vibrante, VSM

Este dispositivo baseia-se na medição da tensão induzida em bobinas sensoras devido à variação de fluxo provocada pelo movimento da amostra. Faz-se oscilar a amostra com o seu momento magnético entre duas ou mais bobinas sensoras. O *VSM* compreende dois componentes principais: o mecanismo de vibração e um conjunto estático de bobinas de detecção do sinal. As bobinas de detecção do sinal encontram-se numa região com campo magnético externo uniforme. A variação do fluxo do campo magnético motivado pela vibração do momento magnético da amostra induz uma força electromotriz (*f. e. m*) nas bobinas sendo esta *f. e. m* em princípio proporcional ao momento magnético da amostra.

Experimentalmente, a amostra é colocada no extremo de uma barra e o outro extremo dessa barra é fixo ao sistema de vibração. O movimento oscilatório da amostra pode ser perpendicular ao campo magnético ou na direcção do campo magnético (caso de um solenóide). A barra de suporte da amostra tem na sua parte superior um íman permanente cujo campo oscilante induz uma *f. e. m* nas bobinas de referência. A *f. e. m* induzida nos dois conjuntos, as bobinas da amostra e as bobinas de referência são comparadas e o momento magnético da amostra é proporcional à razão entre as duas *f. e. m*. Este processo torna as medições insensíveis a variações na amplitude e na frequência de vibração [41-43].

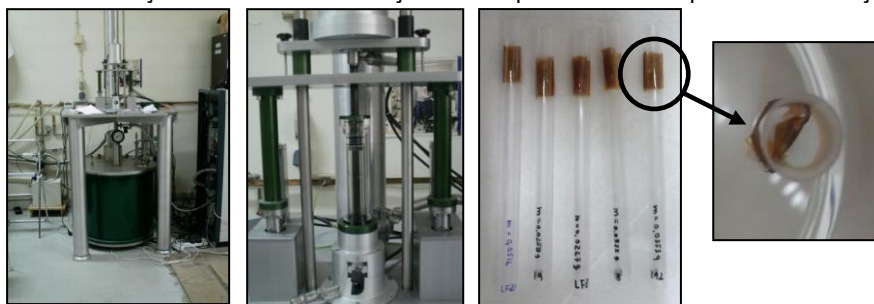


Figura 23 Magnetómetro de Amostra Vibrante do Departamento de Física e correspondente suporte das amostras.

3.5.2. SQUID

O *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) é um equipamento com grande precisão para obtenção das medidas magnéticas, apresentando-se como um dos mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético, podendo estas ser do tipo *AC* ou *DC*. Além disso, podem ser aplicados na amostra campos magnéticos estáticos gerados por bobinas supercondutoras. Esta técnica foi uma das utilizadas para fazer uma parte das medidas magnéticas deste trabalho em questão, medidas estas em *DC*, onde o campo magnético permanece constante durante a realização da medida. Já em *AC*, o campo iria variar com o tempo e, portanto, o momento magnético da amostra também. Medidas *AC* são muito sensíveis a transições de fase magnéticas, pois a susceptibilidade está associada à derivada de *M* em relação a *H*. Para baixas frequências as medidas *AC* devem ser semelhantes às medidas *DC* e o momento magnético induzido na amostra pode ser dado por,

$$M_{AC} = \left(\frac{dM}{dH} \right) H_{AC} \sin \omega t \quad (3.2)$$

onde H_{AC} corresponde à amplitude do campo magnético aplicado e ω à frequência em que o campo oscila.

Para frequências mais altas a mudança na magnetização da amostra não acompanha a velocidade de variação com o campo, aparecendo assim uma fase na medida. O sensor *SQUID* contém um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções *Josephson*. No decorrer de uma medida, a amostra é normalmente movimentada de forma suave no interior de um conjunto de bobinas de detecção acopladas ao *SQUID* através de fios supercondutores. Este sensor mede então a variação na corrente dentro do anel supercondutor e envia um sinal de voltagem que é proporcional ao momento magnético da amostra [44].

3.6. Tratamentos Térmicos

3.6.1. Tratamentos Térmicos Auxiliares

Nesta secção e para o caso particular das amostras em estudo neste trabalho, vai-se fazer referência aos três tipos de tratamento térmico efectuados nas amostras crescidas por *LFZ*, com recurso a um forno, com o intuito de se verificar a influência que os mesmos têm nas propriedades magnéticas e onde factores como a temperatura dos tratamentos térmicos, o tempo de permanência e a taxa de aquecimento são considerados importantes para o resultado final das amostras. Pretende-se assim com eles complementar o estudo das propriedades magnéticas e obter uma correlação entre as propriedades dos materiais constituintes com as propriedades magnéticas das amostras. Para cada amostra obtida pretendia-se fazer um estudo detalhado e ver a consequente evolução das propriedades magnéticas das amostras "*as grown*" e com os três tipos de tratamento térmico. O forno, devido às suas características, permite um aquecimento uniforme, lento e com eficiência energética. Possui ainda um controlador de temperatura que mede a temperatura através de sensores colocados no seu interior. Os tratamentos térmicos permitem assim verificar a existência de possíveis alterações estruturais durante esse tratamento térmico efectuado na preparação das amostras. Posto isto, as amostras foram colocadas no interior do forno, onde se fez aumentar a temperatura com uma determinada taxa de aquecimento, como se pode ver pela seguinte descrição,

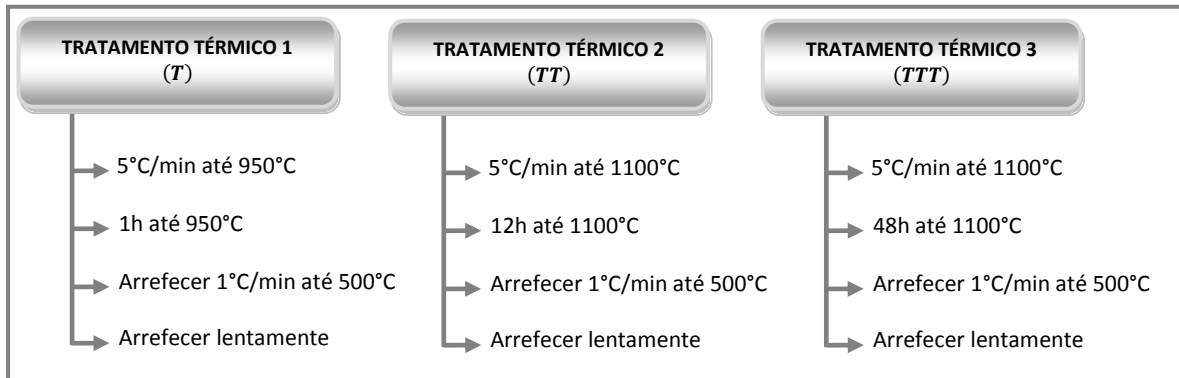


Figura 24 Fluxograma representativo dos tratamentos térmicos efectuados.

Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste presente capítulo serão apresentados em detalhe os resultados experimentais obtidos para as várias amostras em estudo, onde se focou a evolução das propriedades magnéticas com a quantidade de Lantânio substituído e as relacionou com os resultados obtidos por microscopia electrónica de varrimento (*SEM*), análise química por *EDS* e difractometria de Raios-X (*DRX*). Para estes estudos foram portanto preparadas amostras com várias composições, onde ocorre a substituição de Lantânio por Európio e a substituição de Lantânio por Ítrio, no sistema de fórmula geral $La_{0,7-x}R_xCa_{0,3}MnO_3$. As imagens obtidas por microscopia electrónica das amostras crescidas por Fusão de Zona com Laser vão ser representativas do global de amostras estudadas, visto apresentarem fotomicrografias idênticas para as mesmas escalas apresentadas.

4.1. Caracterização microestrutural e física

4.1.1. Fibras de $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$

As fibras crescidas pela técnica de fusão de zona com laser (*LFZ*) foram observadas por microscopia electrónica de varrimento. Para a composição em estudo $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ são apresentadas (*figura 25*) as imagens de *SEM* das amostras crescidas a 2,5mm/h (*LCM02,5*) e 5mm/h (*LCM05*), com ampliações de 60, 200 e 1500 vezes, com o intuito de se mostrar a microestrutura típica destes materiais após crescimento direccional por *LFZ*.

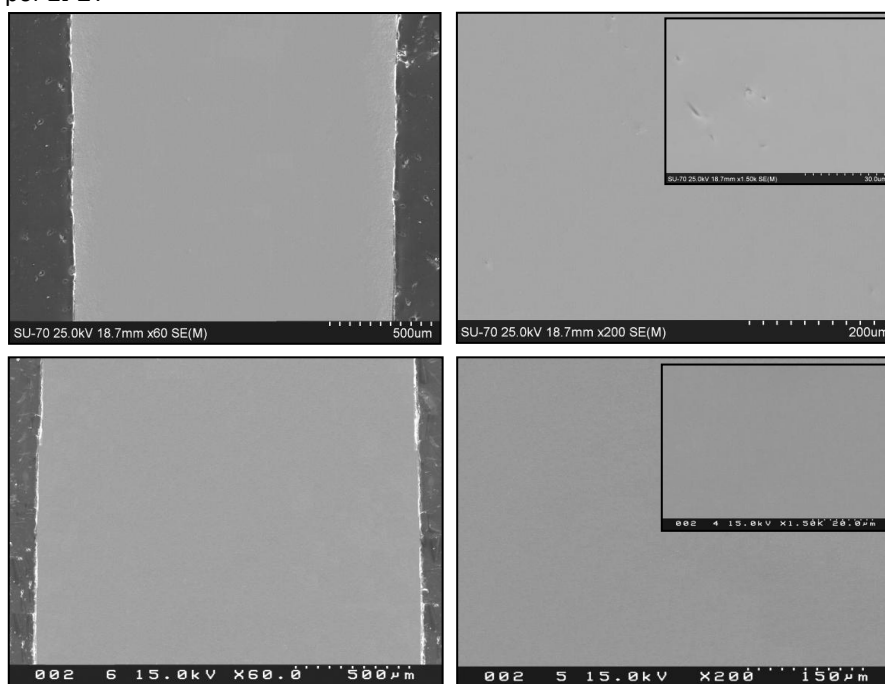


Figura 25 Imagens de *SEM* da secção longitudinal das fibras *LCM05* (em cima) e *LCM02,5* (em baixo).

As imagens de *SEM* de ambas as amostras permitem confirmar a uniformidade das fibras ao longo de todo o seu eixo e em particular a ausência de fronteiras de grão e de segundas fases. No entanto, a amostra *LCM05* crescida a maior velocidade apresenta algumas imperfeições, como é visível na imagem de maior ampliação. Este tipo de superfície indicia a possibilidade de ambas as amostras serem monocristalinas, com defeitos estruturais típicos de maiores velocidades de crescimento. A análise química feita por *EDS* nesta amostra revelou a seguinte composição, $La_{0,78}Ca_{0,27}MnO_3$, o que comprova que a estequiometria é a pretendida. De todos os elementos constituintes deste composto apenas o oxigénio não foi quantificado, uma vez que o seu número atómico $Z = 8$ é próximo do carbono $Z = 6$ e, portanto a sua determinação conduz a valores de baixa precisão. A amostra *LCM05* foi ainda analisada estruturalmente, através da

técnica de difracção de raios-X, recorrendo a um *Difratómetro Philips X'Pert*, figura 26. A indexação do espectro recorrendo à base de dados *JCPDS* (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), confirmou a existência de uma única fase cristalina, a fase $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ (ficha 00 – 055 – 0647). A análise do difractograma permitiu ainda a quantificação dos parâmetros de rede da fase identificada. Para tal utilizou-se o programa *PowderCell* [45].

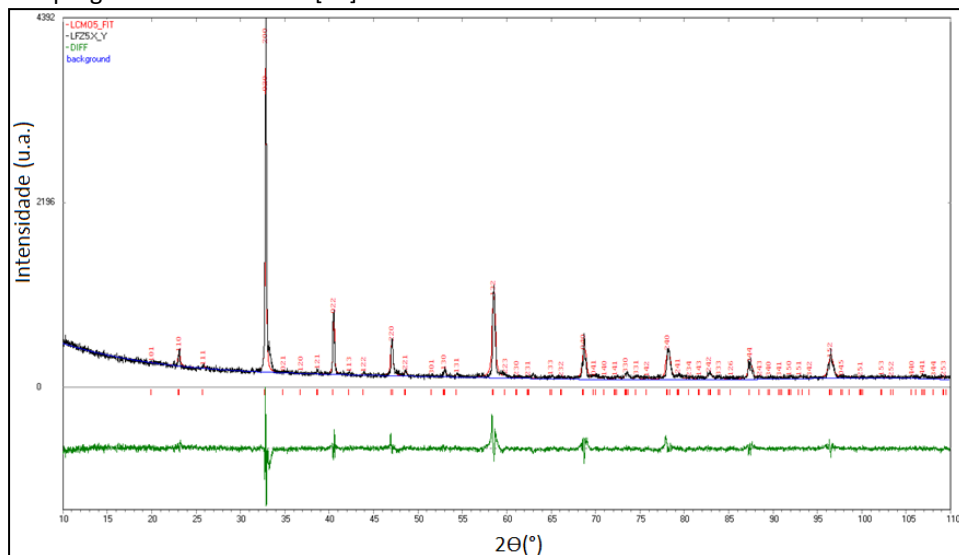


Figura 26 Difractograma de raios-X da amostra *LCMO5*. Apresenta-se o espectro experimental (cor preta); o espectro teórico (cor vermelha); a diferença entre os espectros (cor verde) e a linha de base (cor azul).

Esta análise confirma a ausência de segundas fases e portanto possibilidade de uma amostra monofásica, tal como já observado nas imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento. É no entanto de ressaltar a presença de um pico situado aos 33° , o qual suscita algumas dúvidas, uma vez que não está indexado à fase $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$. No entanto, se este pico for indicativo da presença de uma segunda fase, esta é muito residual, tornando muito difícil a identificação com apenas estes estudos. A estrutura deste composto assim como os parâmetros de rede associados estão apresentados na tabela seguinte:

Tabela 4.1 Estrutura cristalina e parâmetros de rede calculados para a amostra *LCMO5*.

Amostra	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede (Å)			Volume (Å ³)
		a	b	c	
<i>LCMO5</i>	Ortorrômbica	5,5506	5,4585	7,7277	234,1318

4.1.2. Fibras de $La_{0.7-x}Eu_xCa_{0.3}MnO_3$

A microestrutura e o desenvolvimento das fases presentes nas fibras crescidas por *LFZ* foram caracterizadas por *SEM* e análise química (*EDS*) na secção longitudinal das fibras. Para esta composição em estudo, serão apenas apresentados os resultados típicos representativos das imagens de microscopia *SEM* das amostras dopadas com 6% de *Eu* e crescidas a $2,5\text{mm/h}$ (*LECMO2,5%6*) e 5mm/h (*LECMO5%6*) para diferentes ampliações.

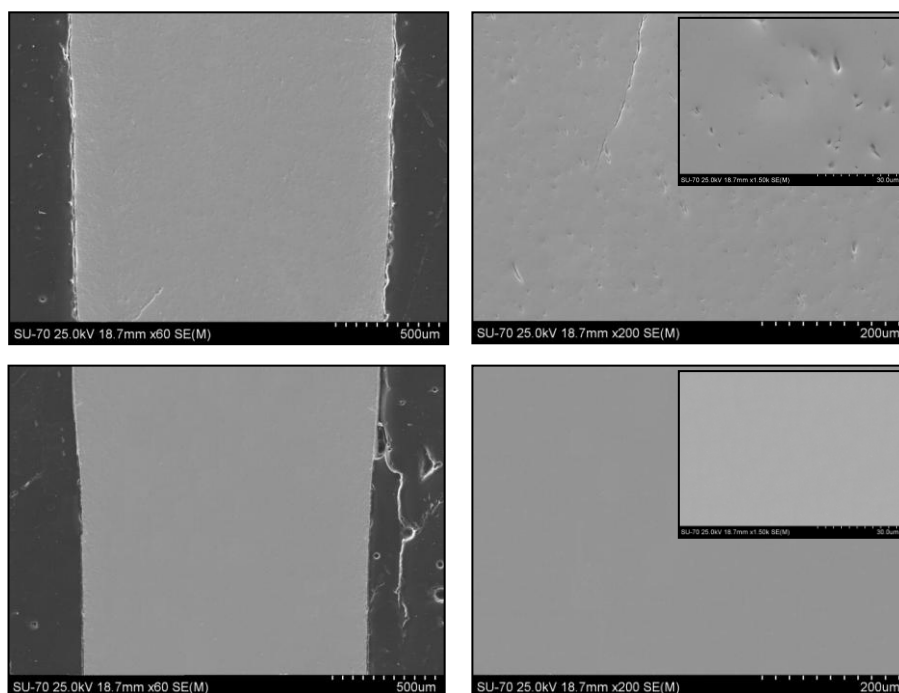
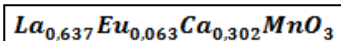
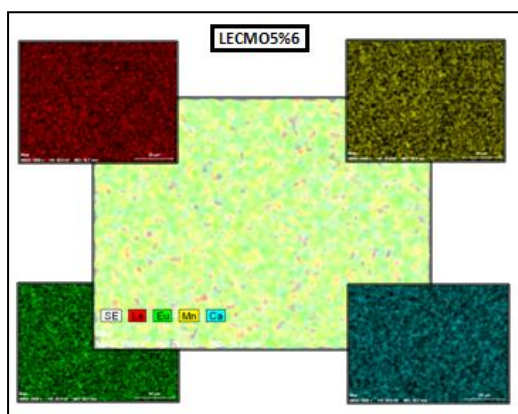


Figura 27 Imagens de *SEM* da secção longitudinal das fibras *LECMO5%6* (em cima) e *LECMO2,5%6* (em baixo).

Para esta composição, a uniformidade e perfeição da superfície da amostra é maior nas imagens de *SEM* da fibra *LECMO2,5%6* relativamente à amostra com a mesma dopagem mas crescida a maior velocidade (*LECMO5%6*). No entanto, ambas revelam a ausência de fronteiras de grão, não sendo visíveis segundas fases, com excepção das regiões junto ao bordo da fibra *LECMO5%6*. Particularizando para esta amostra em específico, a presença de imperfeições é mais acentuada, encontrando-se mesmo distribuídas ao longo de toda a amostra, sendo já observável na imagem com ampliação de 200 vezes. Nos bordos e devido ao arrefecimento mais rápido destas zonas pode haver formação de uma segunda fase relativamente ao centro da amostra. Ainda nesta fotomicrografia é notória a presença de uma fissura, com origem nos acentuados gradientes térmicos característicos desta técnica e, portanto, possibilidade de tensões internas na direcção do crescimento, com desenvolvimento de fissuras. Esta amostra apresenta assim uma maior quantidade de defeitos quando comparada com a fibras da mesma composição crescida a 2,5mm/h. A análise química feita por *EDS* mostra que o ião európio está incorporado uniformemente na matriz, e que esta apresenta a composição indicada na *figura 28*, comprovando-se a estequiometria pretendida. Através desta figura e dos dados nela apresentados conclui-se que a composição nominal (global) é relativamente fiável e será utilizada para o estudo comparativo das amostras.



Composição (%) da amostra LECMO5%6	
Elementos	
Lantânio	31,81 ± 1,26
Európio	3,18 ± 0,38
Cálcio	15,11 ± 0,21
Manganês	49,90 ± 0,78

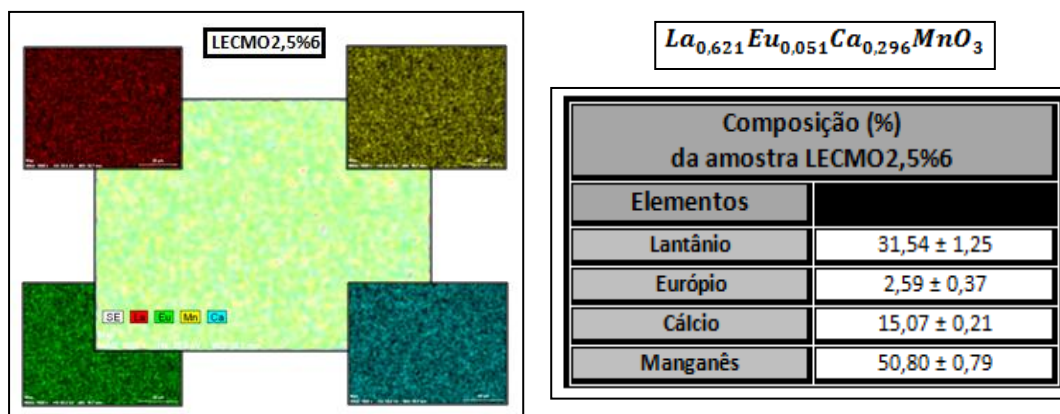


Figura 28 Imagens EDS das fibras LECMO5%6 (em cima) e LECMO2,5%6 (em baixo) e as respectivas composições (% atômica) de cada um dos elementos constituintes. A área da região medida por EDS corresponde a $\sim 1\text{mm}^2$.

A amostra LECMO2,5%6 foi ainda analisada por difracção de raios-X (figura 29), tendo-se quantificado os parâmetros de rede da fase identificada. Para tal utilizou-se o programa PowderCell.

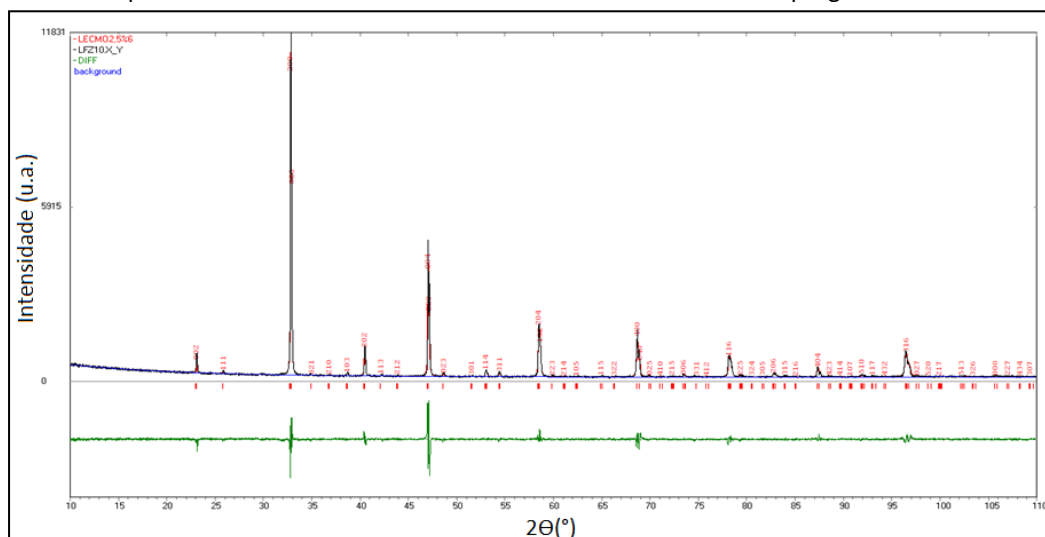


Figura 29 Difractograma de Raios-x da amostra LECMO2,5%6. Apresenta-se o espectro experimental (cor preta); o espectro teórico (cor vermelha); a diferença entre os espectros (cor verde) e a linha de base (cor azul).

As análises efectuadas parecem, portanto, não revelar a presença de segundas fases, indicando que a amostra será monofásica. A estrutura deste composto assim como os parâmetros de rede associados estão apresentados na tabela seguinte:

Tabela 4.2 Estrutura cristalina e parâmetros de rede calculados para a amostra LECMO2,5%6.

Amostra	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede (Å)			Volume (Å ³)
		a	b	c	
LECMO2,5%6	Ortorrômbica	5,5445	5,4485	7,7079	232,89

4.1.3. Fibras de $\text{La}_{0,7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

Para esta composição em estudo, serão apresentados os resultados representativos das imagens de microscopia *SEM* das amostras dopadas com 2,5% de *Y* e crescidas a 2,5mm/h (*LYCMO2,5%2,5*) e 5mm/h (*LYCMO5%2,5*) para diferentes ampliações.

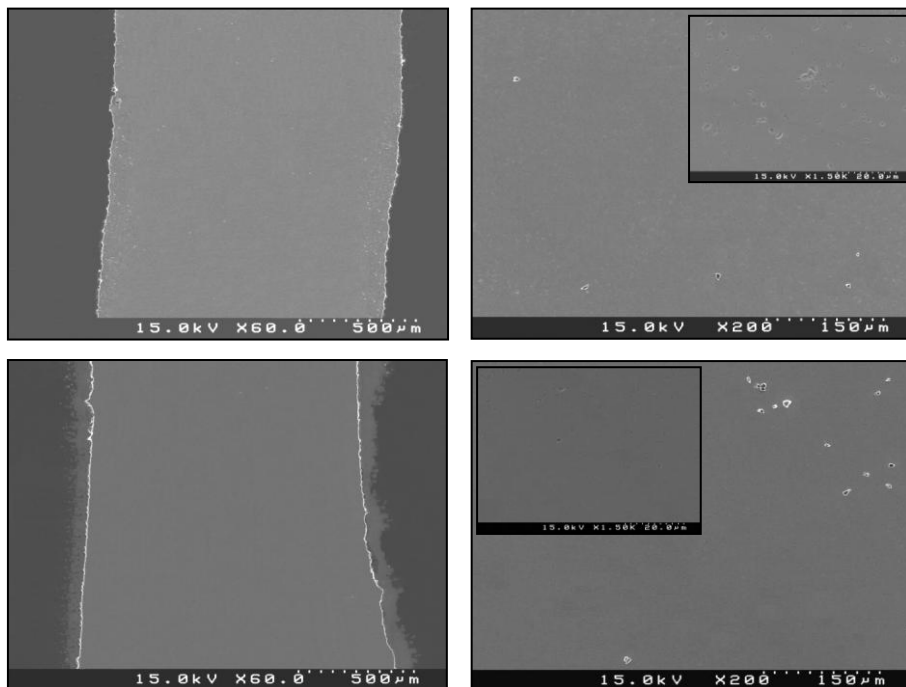


Figura 30 Imagens de *SEM* da secção longitudinal das fibras *LYCMO5%2,5* (em cima) e *LYCMO2,5%2,5* (em baixo).

Para esta composição, as imagens de *SEM* de ambas as amostras apresentam-se igualmente bastante uniformes, revelam a ausência de fronteiras de grão, não sendo visíveis segundas fases. Contudo, observa-se em ambas as amostras a presença de pequenas imperfeições. A amostra *LYCMO2,5%2,5* foi ainda analisada estruturalmente, através de estudos de difracção de raios-X. O difractograma de raios-X obtido para a amostra em estudo (*figura 31*) permitiu a quantificação dos parâmetros de rede da fase identificada.

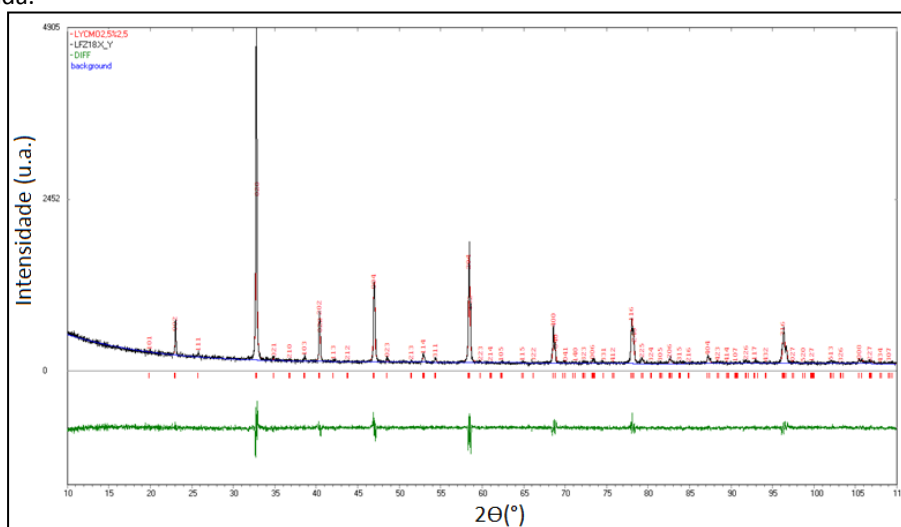


Figura 31 Difractograma de Raios-X da amostra *LYCMO2,5%2,5*. Espectro experimental (cor preta); o espectro teórico (cor vermelha); a diferença entre os espectros (cor verde) e a linha de base (cor azul).

Verifica-se com isto que a análise microestrutural parece não revelar a presença de segundas fases e portanto possibilidade de uma amostra monofásica. A estrutura deste composto assim como os parâmetros de rede associados estão apresentados na tabela seguinte:

Tabela 4.3 Estrutura cristalina e parâmetros de rede calculados para a amostra *LYCMO2,5%2,5*.

Amostra	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede (Å)			Volume (Å ³)
		a	b	c	
<i>LYCMO2,5%2,5</i>	Ortorrômbica	5,4708	5,4725	7,7353	231,58

4.1.4. Propriedades estruturais

A *tabela 4.4* apresenta um resumo dos principais resultados obtidos da análise dos difractogramas de raios-X realizados para as amostras de fórmula geral $La_{0,7-x}(Eu,Y)_xCa_{0,3}MnO_3$, com estrutura ortorrômbica, *Pbnm* (62). Esta tabela inclui também os resultados obtidos para amostras crescidas a 2,5mm/h e dopadas com 2%Eu (*LECMO2,5%2*), 4%Eu (*LECMO2,5%4*), 0,8%Y (*LYCMO2,5%0,8*) e 1,6% Y (*LYCMO2,5%1,6*).

Tabela 4.4 Resultados da análise estrutural obtida por difracção de raios-X, para as amostras de fórmula geral $La_{0,7-x}(Eu,Y)_xCa_{0,3}MnO_3$.

Composição Nominal	Parâmetro de rede a (Å)	Parâmetro de rede b (Å)	Parâmetro de rede c (Å)	Volume (Å ³)
<i>LCMO5</i>	5,5506	5,4585	7,7277	234,1318
<i>LECMO2,5%2</i>	5,5535	5,4597	7,7216	234,1206
<i>LECMO2,5%4</i>	5,5513	5,4527	7,7131	233,4739
<i>LECMO2,5%6</i>	5,5445	5,4485	7,7079	232,8901
<i>LYCMO2,5%0,8</i>	5,4915	5,4768	7,7445	232,9207
<i>LYCMO2,5%1,6</i>	5,4812	5,4766	7,7356	232,2085
<i>LYCMO2,5%2,5</i>	5,4708	5,4725	7,7353	231,5802

Estes resultados permitem fazer um estudo mais detalhado da evolução sofrida pelos parâmetros de rede em função da composição do elemento lantanídeo substituído, como se apresenta na *figura 32*. Para esta figura citada recorre-se ainda a um simples programa denominado *SPUDS* [46]. Foi utilizado no âmbito deste trabalho com o intuito de se ter uma previsão da variação dos parâmetros de rede com a substituição de lantânio por *Eu/Y*. Devido a limitações do software apenas foi possível calcular os parâmetros de rede para as composições $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, $Eu_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ e $Y_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, mantendo-se o mesmo grupo de simetria estrutural.

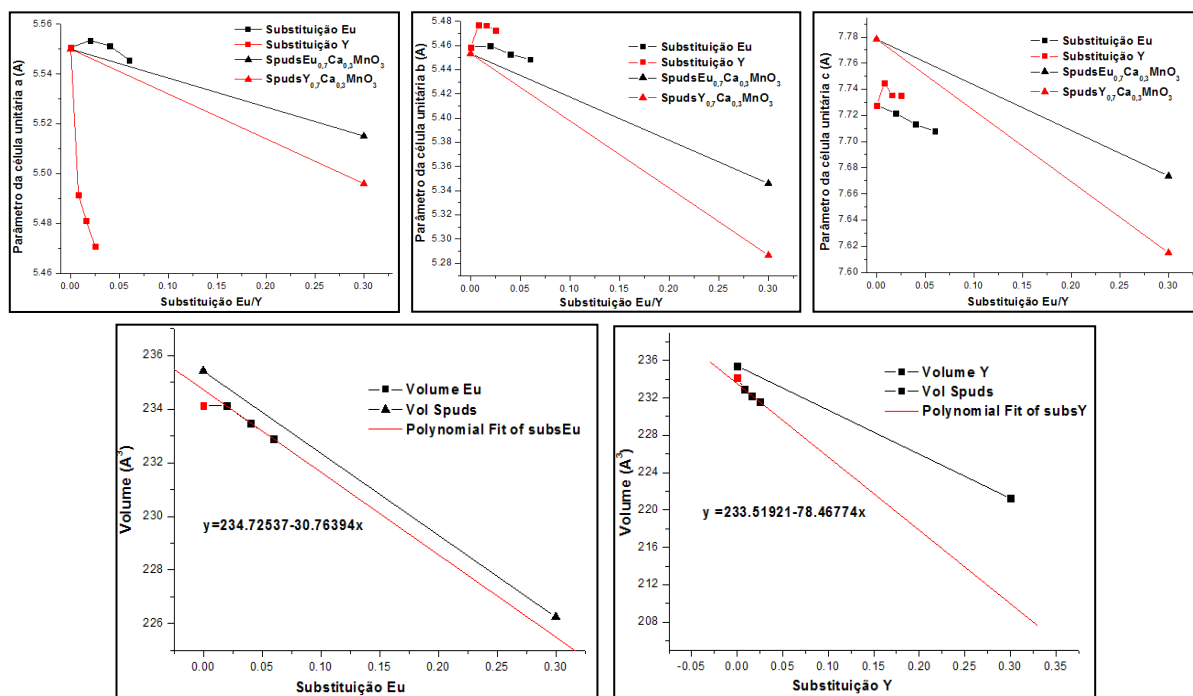


Figura 32 Representação dos parâmetros de rede a , b e c da estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ (62) e o corresponde volume da célula em função da substituição de Eu e Y .

Os resultados mostram que nenhum dos parâmetros a , b e c apresenta uma evolução semelhante em ambas as substituições. Quanto ao parâmetro de rede a é visível uma diminuição acentuada para baixa substituição de Y , seguido de um comportamento aproximadamente linear com o aumento da substituição de Y . Os parâmetros b e c apresentam também um comportamento semelhante para o caso da substituição com o ião Eu . Na generalidade, e se em todos os gráficos excluíssemos o parâmetro de rede das amostras sem substituição, verificava-se que a tendência destes parâmetros estruturais, apresenta uma diminuição com o aumento da substituição de Eu/Y .

Quanto à dependência do volume da célula (calculado a partir da expressão $V = a \times b \times c$) com a substituição de Eu/Y já se observa uma evolução semelhante em ambas as séries de amostras, onde se mostra como este diminui com a substituição por ambos os elementos. Como existe uma maior diferença do raio iónico para o ião Y (1,075 Å) comparativamente ao ião Eu (1,12 Å) espera-se uma maior variação de volume com Y , confirmado pelo maior declive da recta com substituição de Y . Como uma verificação adicional, o programa *PowderCell* permite ainda estudar a qualidade dos perfis observados e calculados, através de um conjunto de factores (R_p , R_{wp} , R_{exp}), cuja definição dos índices é a seguinte [47,48]:

Tabela 4.5 Resultados do refinamento estrutural obtidos.

Amostras	Profile Factor (R_p)	Weighted Profile Factor (R_{wp})	Expected Weighted Profile Factor (R_{exp})	Goodness of Fit Indicator ($S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$)	Reduced Chi-Square ($\chi^2 = S^2$)
LCMO5	8,91	12,20	7,22	1,689	2,855
LECMO2,5%2	8,07	11,24	6,97	1,613	2,601
LECMO2,5%4	7,97	11,07	7,32	1,512	2,287
LECMO2,5%6	8,27	11,68	7,32	1,596	2,546
LYCMO2,5%0,8	8,87	12,20	7,33	1,664	2,770
LYCMO2,5%1,6	9,53	13,56	7,20	1,883	3,547
LYCMO2,5%2,5	8,63	11,79	7,37	1,599	2,559

Com isto, os factores R_{wp} e R_p podem ser usados para confirmar a estabilidade da solução da estrutura proposta, medindo a qualidade dos *Fits*, comparável, com um factor de qualidade semelhante em todas as análises.

4.2. Caracterização das propriedades magnéticas

O comportamento magnético das fibras de $La_{0.7-x}(Eu,Y)_xCa_{0.3}MnO_3$ para as várias composições foi analisado com base nas medidas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, a campo magnético constante, em fibras com cerca de 0.5cm de comprimento. As medidas foram realizadas recorrendo-se a um magnetómetro de amostra vibrante (*VSM*) do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e aos magnetómetros *SQUID* do Centro de Física da Matéria Condensada da Universidade de Lisboa, e do *IN – IFIMUP* da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Antes de se proceder à apresentação dos resultados convém salientar que, infelizmente, as condições de medida nos vários equipamentos citados divergiram. No caso das medidas efectuadas no *VSM*, durante todo o aquecimento (150K a 300K (1K/min)) e arrefecimento a fibra está sujeita a um campo magnético aplicado de 100 Oe. No caso das medidas efectuados no *SQUID*, o campo utilizado foi de 50 Oe, para o mesmo intervalo de temperatura mas a uma taxa de 5K/min. Estas diferenças no processo de medida, associadas ao facto de se terem utilizado equipamentos experimentais diferentes podem conduzir ao alargamento das transições observadas nos gráficos da magnetização. Campos inferiores podem influenciar os efeitos desmagnetizantes mas sem afectar a estimativa da temperatura crítica da transição paramagnética-ferromagnética (T_c). Com estas medidas é possível também observar algum efeito de histerese magnética. Todas as curvas apresentadas foram suavizadas recorrendo a um método de interpolação baseado na média dos pontos vizinhos. Assim, a apresentação de resultados será subdividida no efeito da velocidade de crescimento, da % de dopagem e ainda do tratamento térmico. A análise da Temperatura de Curie como função da quantidade de Lantânio substituído é outro parâmetro de interesse e de estudo no trabalho e a sua determinação é feita a partir do cálculo da derivada ($\partial M / \partial T$), associando T_c ao ponto em que a derivada tem maior módulo.

4.2.1. Efeito da Velocidade

A velocidade de crescimento destes compostos pela técnica *LFZ* é um parâmetro de processamento determinante, pois afecta a velocidade de arrefecimento e, consequentemente, o gradiente axial e radial de temperatura que determinam a microestrutura final das fibras. Menores velocidades de crescimento fazem com que haja mais tempo para ocorrer o fenómeno de cristalização o que terá necessariamente consequências nas propriedades magnéticas do material. Apresentam-se de seguida as curvas de magnetização para as diversas amostras.

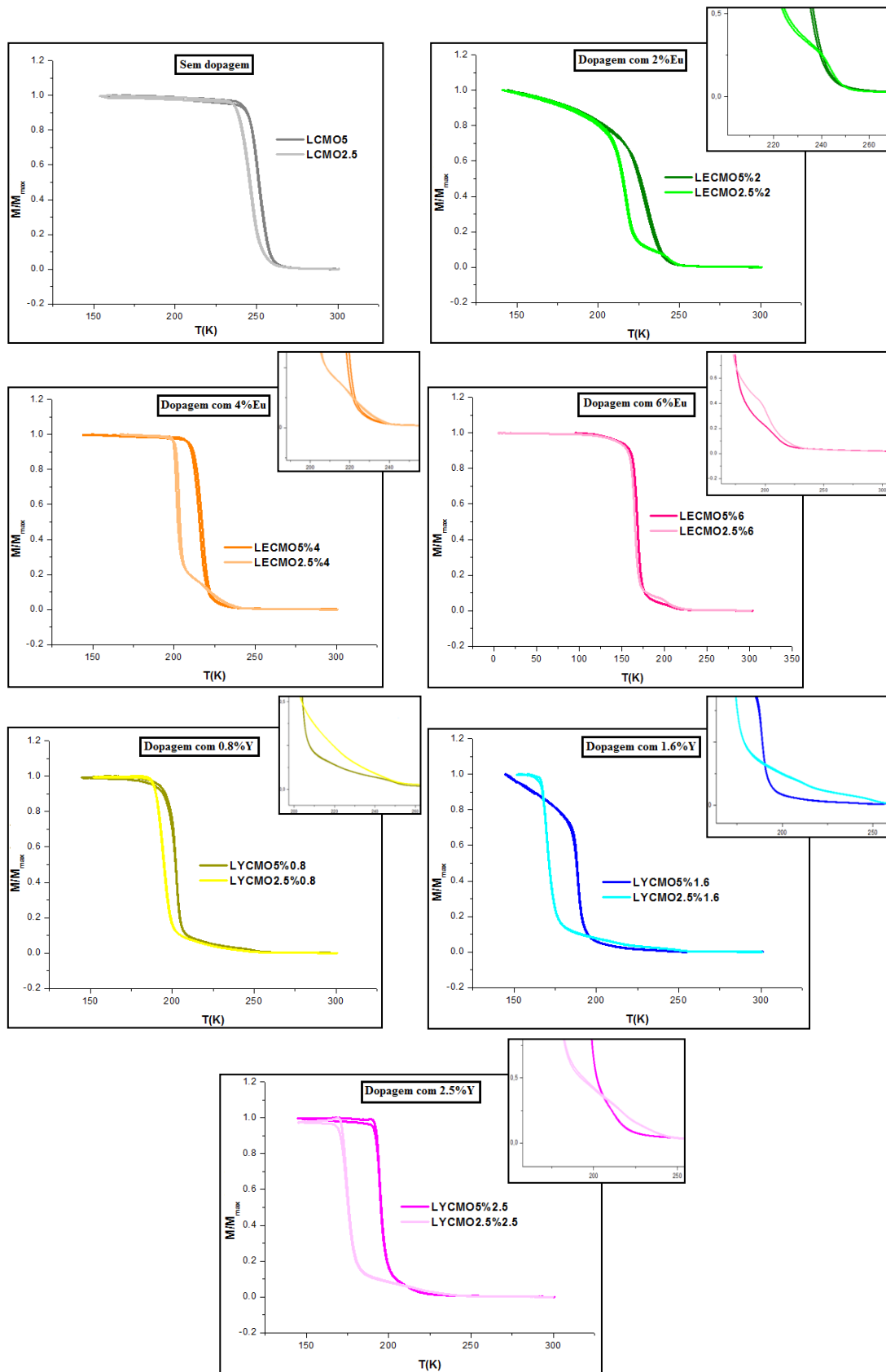


Figura 33 Magnetização em função da temperatura, para um campo aplicado de 100 Oe, das fibras *as grown* estudadas.

Pela análise dos gráficos da magnetização em função da temperatura das várias amostras torna-se perceptível que menores velocidades de processamento das amostras pela técnica de fusão de zona com laser fazem com que se verifique uma diminuição da temperatura de transição ferromagnética-paramagnética (tabela 4.6). Este resultado é corroborado em praticamente todas as amostras estudadas, com excepção das amostras dopadas com 6%Eu (LECMO2,5%6 e LECMO5%6), onde se verifica uma quase coincidência nas curvas apresentadas. As medidas foram repetidas para se verificar a origem destes acontecimentos, no entanto resultados idênticos aos apresentados foram obtidos. Pensa-se que a origem do acontecimento advenha, então, da percentagem de európio substituído.

Menores velocidades de crescimento por LFZ permitem a obtenção de amostras estruturalmente mais perfeitas dado que existe mais tempo para haver cristalização e, portanto, esperavam-se valores para a temperatura de transição ferromagnética-paramagnética superiores ao das amostras crescidas a maior velocidade, facto este não observável em nenhum dos gráficos anteriormente apresentados. Este resultado, será consequência da dificuldade de incorporação do oxigénio nas fibras devido à sua natureza monocristalina, como foi demonstrado na caracterização microestrutural. É sabido da literatura que a equilibração com oxigénio é mais difícil nos monocristais, o que pode, nalguns casos, conduzir a uma redução do T_c [49]. Assim sendo, este resultado vem corroborar as análises efectuadas anteriormente e que sugeriam uma natureza monofásica para estas fibras. É de salientar, que todos estes resultados das amostras *as grown* anteriormente apresentadas foram obtidos no VSM do próprio Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Na generalidade todas as amostras apresentam curvas de magnetização como função da temperatura, com a transição bem definida. Posto isto, e uma vez efectuados os gráficos correspondentes da derivada ($\partial M/\partial T$) para cada amostra, puderam-se determinar os T_c associados a cada uma delas.

Tabela 4.6 Tabela com os valores da Temperatura de Curie das fibras *as grown* estudadas.

Temperatura de Curie das Amostras <i>as grown</i>					
Sem Substituição		Substituição Eu		Substituição Y	
LCMO5	251,20	LECMO5%2	229,42	LYCMO5%0,8	202,75
		LECMO2,5%2	216,93	LYCMO2,5%0,8	194,16
		LECMO5%4	216,77	LYCMO5%1,6	188,98
LCMO2,5	245,77	LECMO2,5%4	202,09	LYCMO2,5%1,6	169,78
		LECMO5%6	168,18	LYCMO5%2,5	194,67
		LECMO2,5%6	163,88	LYCMO2,5%2,5	174,95

Nestes estudos torna-se ainda importante referir o facto de em algumas amostras se observar a presença de uma *bossa* para temperaturas ligeiramente superiores à temperatura de transição ferromagnética-paramagnética (ver as imagens de maior ampliação na figura 33), de maior perceptibilidade e mais acentuada em amostras crescidas com a menor velocidade, ou seja, 2,5mm/h. No entanto, nas amostras dopadas com 6%Eu (LECMO5%6), 0,8%Y (LYCMO5%0,8) e 2,5%Y (LYCMO5%2,5) e crescidas a 5mm/h já ocorrem indícios da existência dessa *bossa*, embora menos nítida. Um estudo mais detalhado para se perceber a sua origem é feito nas secções posteriores.

4.2.2. Efeito da dopagem

A dopagem da manganite com iões de Eu e Y tem como objectivo promover a incorporação destes iões na matriz e concluir quanto à influência da dopagem no estudo das propriedades magnéticas destes compostos.

4.2.2.1. Fibras crescidas a 5mm/h

Com o intuito do estudo do efeito da dopagem nas fibras crescidas a 5mm/h traçaram-se os gráficos da magnetização em função da temperatura das diversas amostras.

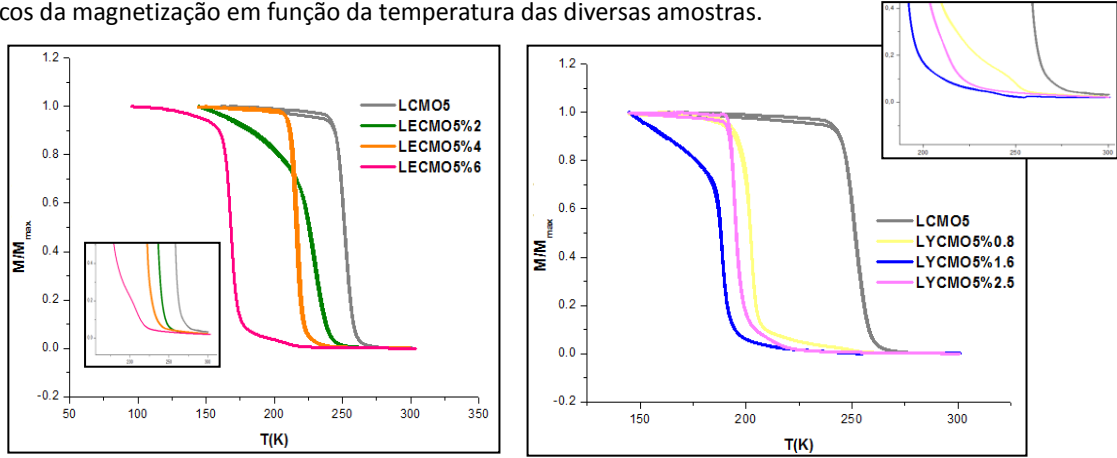


Figura 34 Magnetização em função da temperatura, para um campo aplicado de 100 Oe, para as diversas amostras estudadas.

Pela análise dos gráficos da magnetização em função da temperatura das várias amostras verifica-se que um aumento da dopagem, mantendo-se fixa a velocidade de crescimento das amostras ($v = \text{const} = 5\text{mm/h}$), provoca uma diminuição da temperatura de transição ferromagnética-paramagnética como consequência da diminuição do raio iónico médio e do factor de tolerância (*figura 35, em cima*). Esta informação é corroborada em todas as amostras dopadas com o ião Európio. Para as amostras dopadas com o ião Ítrio essa diminuição do T_c com o aumento da quantidade de Lantânio substituído não se verifica para as amostras crescidas a 5mm/h e dopadas com 1,6% Y (LYCMO5%1,6) e 2,5% Y (LYCMO5%2,5). Este facto está relacionado com o limite de solubilidade, com estabilização de $T_c \sim 190\text{K}$ e será abordado em detalhe no decorrer do trabalho. Como o raio iónico médio do ião Ítrio é inferior ao do ião Európio esperam-se para a mesma velocidade de processamento das fibras valores de T_c inferiores (*figura 35, em baixo*).

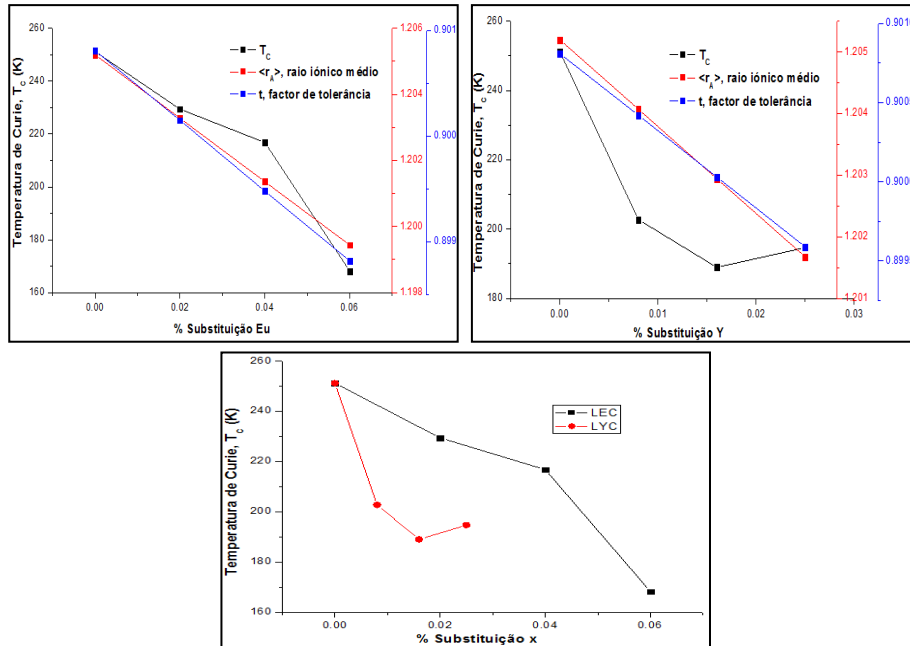


Figura 35 Dependência de T_c com % substituição Eu e Y, como consequência da diminuição do raio iónico médio e do factor de tolerância (*em cima*) ; Dependência da diminuição de T_c com a diminuição do raio iónico médio do elemento substituído (*em baixo*).

Estudos mais detalhados relativamente à dependência da temperatura de Curie com a quantidade de lantânio substituído serão apresentados, no entanto, convém aqui já observar que no caso da substituição do íon lantanídeo pelo íon európio se observa uma dependência aproximadamente linear, o que não se verifica no caso da maior percentagem de substituição com o íon ítrio, com consequente estabilização de T_C . É ainda perceptível no gráfico com substituição de Y, um decréscimo mais acentuado do T_C da amostra LCMO5 para a amostra LYCMO5%0,8 ($\sim 45,5K$).

4.2.2.2. Fibras crescidas a 2.5mm/h

O estudo anterior realizado para as fibras crescidas a 5mm/h vai ser também aqui efectuado, de forma a se verificar qual o efeito da dopagem nas fibras crescidas a velocidade mais reduzida (2,5mm/h) e concluir se esses resultados se apresentam coerentes. Apresentam-se de seguida os gráficos correspondentes da magnetização em função da temperatura das diversas amostras.

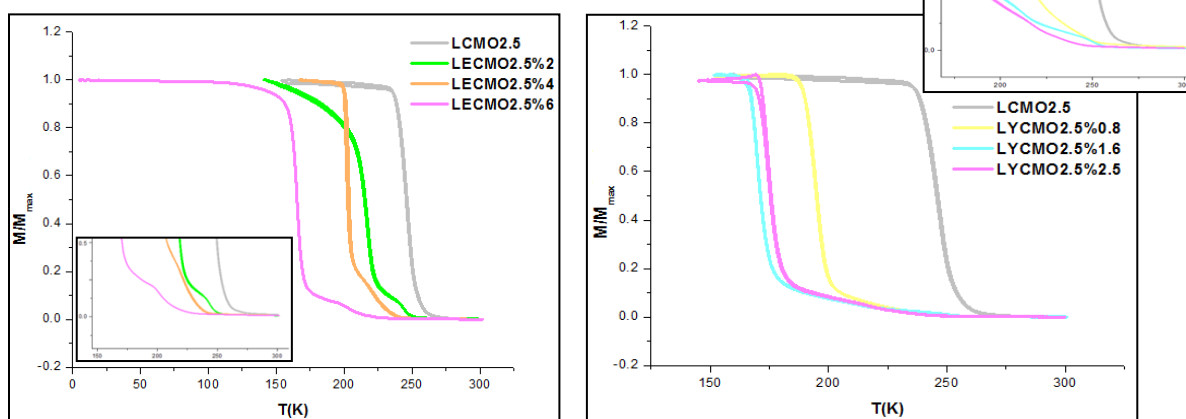


Figura 36 Magnetização em função da temperatura, para um campo aplicado de 100 Oe, das diversas amostras estudadas.

Este resultados permitem concluir, que toda a informação anteriormente apresentada na secção 5.2.1.1. para as fibras crescidas a 5mm/h foi também aqui verificada. Assim sendo, e através da análise dos gráficos da magnetização em função da temperatura das várias amostras verifica-se que um aumento da dopagem, mantendo-se fixa a velocidade de crescimento das amostras ($v = \text{const} = 2,5\text{mm/h}$), também provoca uma diminuição da temperatura de transição ferromagnética-paramagnética como consequência da diminuição do raio iónico médio e do factor de tolerância (*figura 37, em cima*). De igual forma, esta informação é corroborada em todas as amostras dopadas com o íon Európio, excepto nas amostras com 1,6 e 2,5%Y, onde não se observa essa diminuição do T_C com o aumento da quantidade de Lantânio substituído.

Como o raio iónico médio do íon ítrio é inferior ao do íon Európio esperam-se para a mesma velocidade de processamento das fibras valores de T_C inferiores (*figura 37, em baixo*).

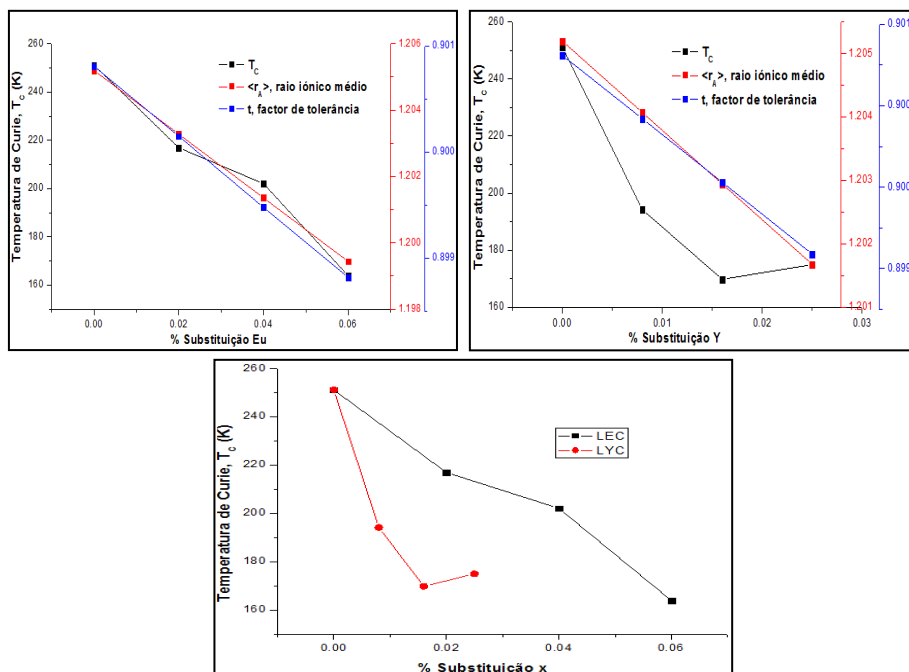
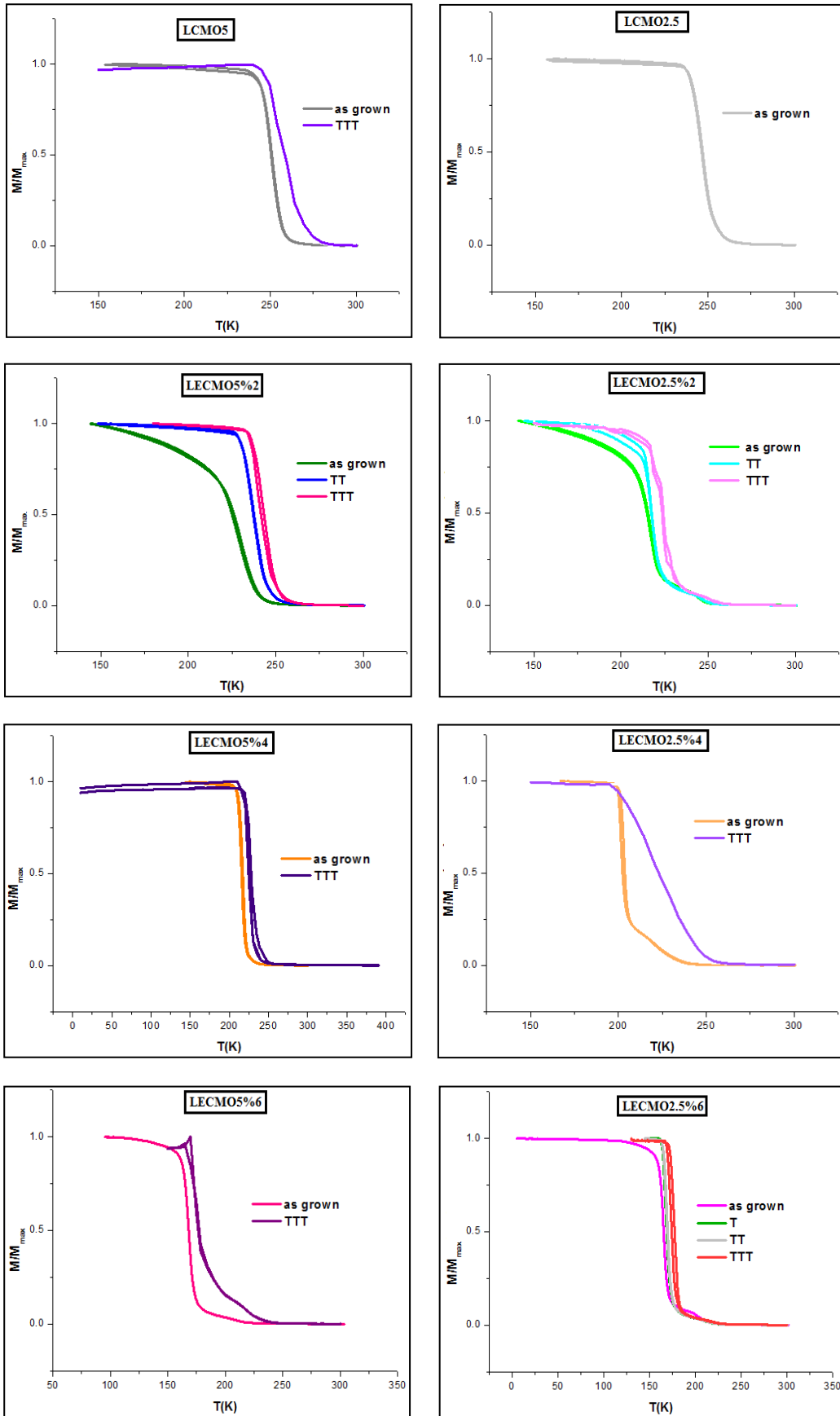


Figura 37 Dependência de T_c com % substituição *Eu* e *Y*, como consequência da diminuição do raio iónico médio e do factor de tolerância (*em cima*) ; Dependência da diminuição de T_c com a diminuição do raio iónico médio do elemento substituído (*em baixo*).

A dependência de T_c com % substituição *Eu* e *Y* segue a mesma tendência da apresentada nas fibras crescidas a 5mm/h. O decréscimo mais acentuado do T_c da amostra *LCM02,5* para a amostra *LYCM02,5%0,8* é de ~51,6K.

4.2.3.Efeito do Tratamento Térmico

Nesta secção pretende-se estudar o efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades magnéticas destes compostos, onde as condições de tratamento, nomeadamente o tempo e a temperatura, são de extrema importância para o desenvolvimento das características microestruturais e fásicas das fibras. Assim, as fibras aqui apresentadas e às quais se efectuou um estudo das propriedades magnéticas foram submetidas a um tratamento térmico a 1100°C durante 48h (*amostras TTT*). Todas as medidas foram realizadas recorrendo-se ao magnetómetro *SQUID*, com excepção das amostras dopadas com 2%*Eu* e crescidas a 5mm/h (*LECM05%2*), 2,5mm/h (*LECM02,5%2*) e ainda para a amostra dopada com 6%*Eu* e crescida a 2,5mm/h (*LECM02,5%6*). Devido à realização das medidas em dois equipamentos distintos as curvas de magnetização em função da temperatura apresentadas de seguida e realizadas no *SQUID* apresentam uma transição mais alargada e não tão definida. Note-se ainda que a amostra *LECM02,5%6* foi a única submetida à evolução *as grown* → *T* → *TT* → *TTT* devido a factores de ordem técnica que impossibilitaram um estudo detalhado nas restantes amostras. No entanto, esta medida foi essencial para nos permitir tirar conclusões quanto ao melhor dos tratamentos térmicos efectuados e assim, reduzir o número de medidas, face aos problemas com o equipamento de medida da Universidade de Aveiro. Visto que após o primeiro tratamento térmico (1h aos 950°C, *T*) e também após o segundo (12h aos 1100°C, *TT*) o T_c praticamente não se alterava optou-se por realizar apenas o terceiro (48h aos 1100°C, *TTT*) tratamento nas restantes amostras.



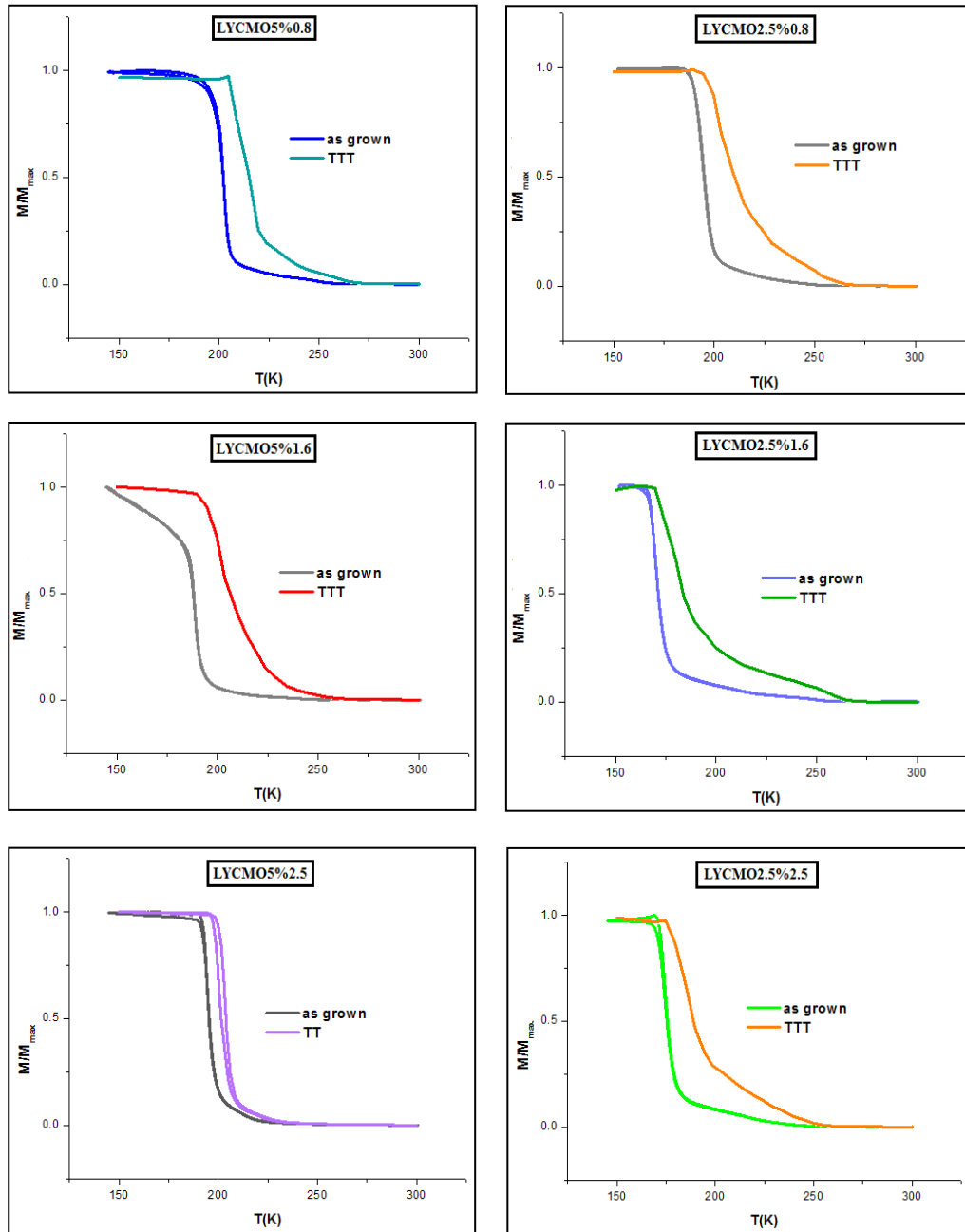


Figura 38 Magnetização em função da temperatura, para as diversas amostras estudadas com tratamento térmico. As siglas *TT* representam o segundo tratamento térmico efectuado (12h aos 1100°C) e *TTT* o terceiro tratamento térmico efectuado (48h aos 1100°C).

A partir de estudos detalhados realizados no âmbito do meu projecto de licenciatura e intitulado *Fibras de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ crescidas por fusão de zona com laser* verificou-se que um aumento do tratamento térmico nas amostras faz com que as curvas de magnetização em função da temperatura apresentem uma transição muito mais definida com aumento de T_C , relativamente a uma amostra nas mesmas condições mas sinterizada a temperaturas inferiores. Esta informação é confirmada pela amostra com 2%Eu e crescida a 5mm/h (*LECMO5%2*), pela amostra com 6%Eu e crescida a 2,5mm/h (*LECMO2,5%6*) e ainda pela amostra com 2,5%Y e crescida a 5mm/h (*LYCMO5%2,5*). Nas restantes, o efeito do tratamento térmico confirma o aumento de T_C mas apresenta uma transição mais alargada o que não seria de esperar. No entanto, esses resultados provêm, possivelmente, da utilização de dois equipamentos distintos. É ainda de salientar que quanto menor for o valor da largura a meia altura do pico,

maior é o grau de cristalinidade e mais próxima da estequiometria é a composição dos cristais. Assim sendo, é possível concluir que para estas composições em estudo uma temperatura de tratamento térmico mais elevada é mais favorável para se obter melhores propriedades magnéticas. Na tabela apresentada em seguida pode-se observar a evolução do T_C com o tratamento térmico efectuado.

Tabela 4.7 Tabela representativa dos valores da Temperatura de Curie das amostras estudadas com tratamento térmico.

Temperatura de Curie das Amostras com tratamento térmico								
Sem Substituição		Substituição Eu				Substituição Y		
	TTT		T	TT	TTT		TT	TTT
LCMO5	257,60	LECMO5%2	-	237,59	241,82	LYCMO5%0,8	-	214,68
		LECMO2,5%2		217,17	224,24	LYCMO2,5%0,8		203,56
		LECMO5%4		-	225,15	LYCMO5%1,6		199,65
LCMO2,5	-	LECMO2,5%4	-	-	219,67	LYCMO2,5%1,6	-	179,77
		LECMO5%6		168,43	174,75	LYCMO5%2,5		203,03
		LECMO2,5%6		168,44	168,52	LYCMO2,5%2,5		184,63

Outro dos motivos que nos levou a efectuar estes tratamentos térmicos advém do surgimento da já mencionada *bossa* em algumas amostras. Numa fase inicial de interpretação dos resultados, a presença deste efeito foi atribuída à presença de uma segunda fase nas fibras. Caso tal fosse verdade, um tratamento térmico adequado, através de um recozimento, para homogeneização, poderia eliminar este efeito. No entanto, como se pode observar, os tratamentos térmicos realizados não demonstraram esses resultados. Esta informação juntamente com as imagens de *SEM* e os resultados da difracção de raios X permitiu mostrar que a sua origem não é consequência da presença de segundas fases.

Um estudo mais detalhado da bibliografia [50-53] permitiu verificar que este fenómeno já foi observado por outros autores e é denominado *Fase de Griffiths*, sendo peculiar dos sistemas desordenados, nos quais acontecem interações aleatórias. Com a descoberta do fenómeno da Magnetorresistência Colossal (*CMR*) o estudo das manganites sofreu uma grande reviravolta, verificando-se que este fenómeno se apresenta intrínseco, mesmo para os melhores cristais, onde a concorrência entre as fases ferromagnética metálica (*FMM*) e paramagnética isolante (*PMI*) resultava na separação de fases (*SP*) electrónica. Observou-se que a existência de *clusters* ferromagnéticos na fase paramagnética ocorria acima da Temperatura de Curie, T_C . Devido a esta distribuição inhomogénea de *clusters* na fase *FM*, a existência da Temperatura de Griffiths (T_G) acima de T_C foi prevista nas manganites. A faixa de temperaturas situadas entre T_G e T_C é normalmente referida como a *Fase de Griffiths (GP)*. No entanto, a *GP* em manganites associadas à *CMR* é um tema em aberto [54,55]. Por um lado, vários artigos argumentam que o Efeito da Magnetorresistência pode ser tratado no contexto da *Singularidade de Griffiths* impulsionado pela aleatoriedade intrínseca, por outro lado, autores como *Tong et al.* e *Jiang et al.* indicaram que este fenómeno não constitui um pré-requisito da *GP* nas manganites [56].

Recentemente, a Teoria de Griffiths tem sido utilizada para explicar quantitativamente as propriedades magnéticas e de transporte em manganites. Entre os efeitos que caracterizam a *GP* salientam-se a distribuição aleatória de *clusters FM* para a faixa de temperaturas $T_C < T < T_G$. Um sistema deste tipo apresenta uma acentuada desaceleração no inverso da susceptibilidade acima de T_C . A aplicação de diversos campos, constitui uma abordagem alternativa para entender a Fase de Griffiths observada (*figura 39*).

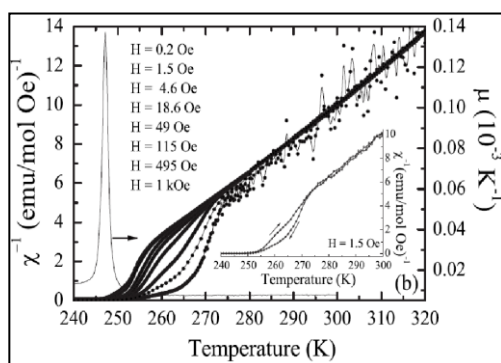


Figura 39 Gráficos do Inverso da Susceptibilidade para vários campos aplicados [55].

Para compreender melhor este fenômeno e verificar a sua existência nas amostras em estudo neste trabalho fizeram-se estudos mais detalhados dos gráficos da magnetização em função da temperatura para vários campos aplicados e traçaram-se os correspondentes gráficos do inverso da susceptibilidade (H/M) para a amostra crescida a $2,5\text{mm/h}$ e dopada com $6\%\text{Eu}$ ($\text{LECMO}2,5\%6$) e para a amostra crescida a 5mm/h e dopada com $0,8\%\text{Y}$ ($\text{LYCMO}5\%0,8$), figura 40.

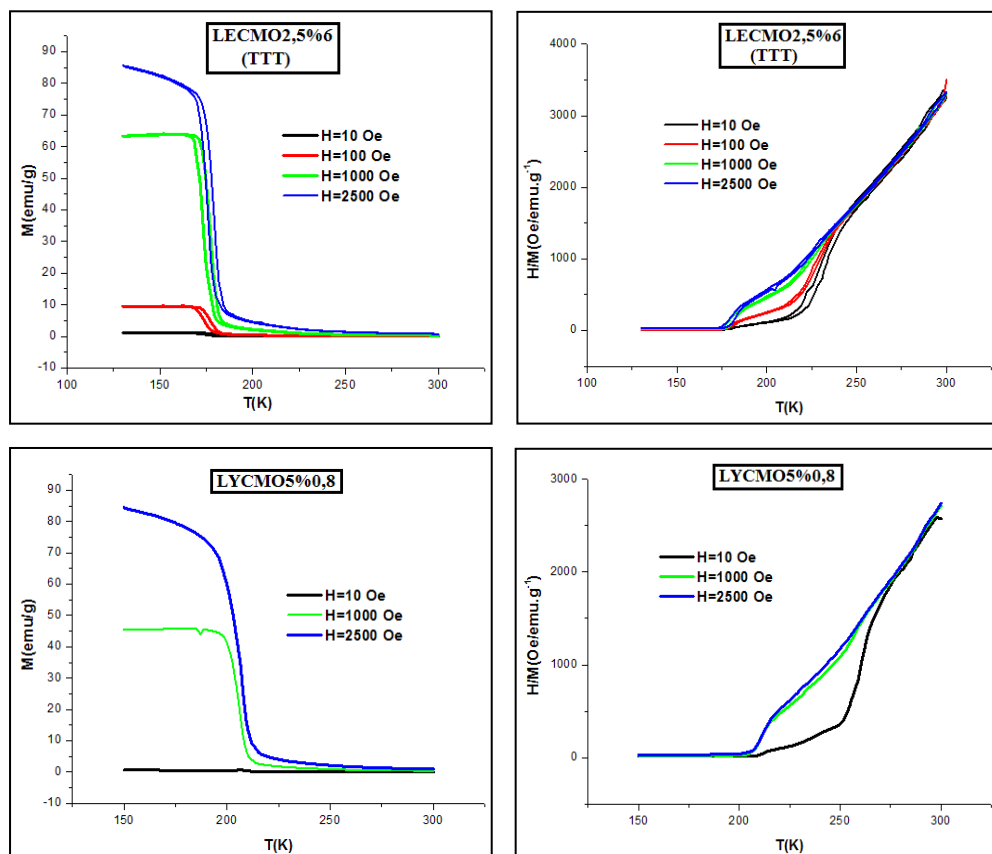


Figura 40 Gráficos da magnetização em função da temperatura das amostras $\text{LECMO}2,5\%6$ e $\text{LYCMO}5\%0,8$ e os correspondentes gráficos do inverso da susceptibilidade magnética.

Este estudo mais detalhado das propriedades magnéticas para vários campos aplicados permite concluir que a presença da bossa na dependência de magnetização em função da temperatura é o resultado do comportamento tipo fase de Griffiths. A assinatura deste comportamento anormal do inverso da susceptibilidade magnética é ser destruído com campo magnético mais intenso. Como o habitual comportamento linear da Lei Curie-Weiss é obtido para campos superiores a $\sim 1\text{kOe}$, não estamos perante efeitos de segundas fases/desordem química, que continuariam visíveis mesmo a alto campo.

4.2.4. Análise de T_C

Nesta fase pretende-se fazer um estudo mais detalhado da dependência da temperatura de Curie com a quantidade de Lantânio substituída, considerada uma das propriedades magnéticas importantes em estudo. Para isso, apresenta-se de seguida na *figura 41* a variação de T_C em função da composição nominal de Eu e Y .

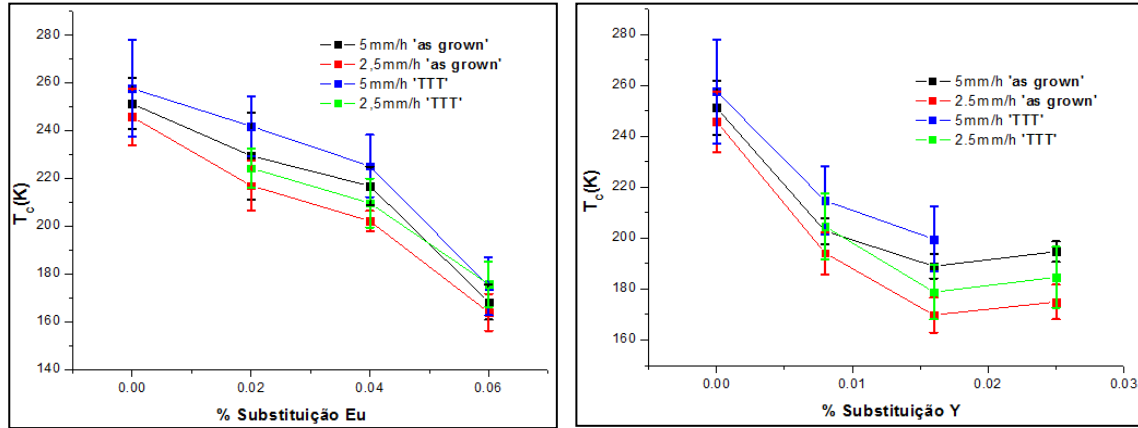


Figura 41 Temperatura de Curie (T_C) em função da composição nominal de Eu e Y .

Através da análise da figura anterior verifica-se que as amostras com substituição de Eu apresentam uma dependência decrescente e aproximadamente linear. Esta relação é substancialmente diferente para as amostras dopadas com o ião Y , uma vez que a diminuição de T_C segue um decréscimo e uma tendência linear para as três primeiras composições, com excepção da amostra com maior substituição de Ítrio. Tendo em conta as imagens de *SEM* apresentadas para esta dopagem em específico ($x = 0,025$) observa-se a presença de algumas imperfeições nas amostras e, portanto, uma possível acumulação dos iões de Ítrio nessas regiões, como consequência dos resultados apresentados. Tal como já mencionado, a respectiva diminuição de T_C advém da diminuição do tamanho do catião Lantanídeo na estrutura, quando se substitui La^{3+} ($\langle r_{La} \rangle = 1,216 \text{ \AA}$) por Eu^{3+} ($\langle r_{Eu} \rangle = 1,12 \text{ \AA}$) ou Y^{3+} ($\langle r_Y \rangle = 1,075 \text{ \AA}$). Convém também mencionar, que, de acordo com *Attfield et al.* [36,37] a desordem produzida pela redução do tamanho médio do catião Lantanídeo também dá origem a uma diminuição do T_C .

Torna-se também perceptível que nas amostras dopadas com o ião Y , o T_C apresenta uma diminuição mais rápida, com uma diferença entre os T_C da amostra *LCMO5* para a amostra *LYCMO5%0,8* de $\sim 48,4K$. As amostras *LYCMO2,5%0,8* e *LYCMO5%0,8 TTT* apresentam uma diferença de $\sim 51,6K$ e $\sim 42,9K$, respectivamente.

Conclusão Geral

No âmbito deste trabalho foram preparadas manganites de composição $La_{0,7-x}(Eu,Y)_xMnO_3$ através da mistura de reagentes, para várias composições.

O processamento destas fibras pela técnica de Fusão de Zona com Laser, onde se variou o parâmetro velocidade de crescimento, permitiu obter fibras com elevado grau de cristalinidade e com preservação da homogeneidade composicional.

As fibras crescidas por esta técnica foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento, espectrometria por dispersão de energia e por difracção de raios-X. As características estruturais e microestruturais foram correlacionadas com as propriedades magnéticas em função da quantidade de Lantânio substituído.

Através da análise dos difractogramas das diversas amostras puderam-se calcular os parâmetros de rede da fase identificada. Os resultados desta análise, para a série de amostras, revelaram uma não concordância quanto aos parâmetros de rede, contudo, os estudos do volume da célula em função da quantidade de Eu/Y substituído, estão de acordo com os resultados teóricos esperados. Em ambas as séries observa-se uma diminuição do volume com um aumento da substituição. A maior variação de volume ocorre nos elementos substituídos com o ião Y devido à maior diferença do raio iónico deste ião comparativamente ao ião Eu . A microestrutura e o desenvolvimento das fases presentes nestas fibras foram ainda caracterizadas por *SEM* e análise química *EDS* na secção longitudinal das fibras. As imagens de *SEM* mostraram que as fibras são bastante uniformes, com ausência de fronteiras de grão, não sendo visíveis segundas fases. Em algumas amostras é notória a presença de imperfeições e, portanto, possibilidade de monocristais com defeitos. A análise química feita por *EDS* revelou que os iões dopantes estão incorporados na matriz.

O comportamento magnético das fibras de $La_{0,7-x}(Eu,Y)_xCa_{0,3}MnO_3$ para as várias composições foi analisado com base nas medidas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, para amostras *as grown* e com tratamento térmico, onde parâmetros de interesse como o efeito da velocidade de crescimento, % dopagem e tratamento térmico foram estudados em detalhe. A análise da Temperatura de Curie como função da quantidade de Lantânio substituído foi outro parâmetro de interesse e de estudo no trabalho.

O estudo dedicado ao efeito da velocidade de crescimento nas propriedades magnéticas destes compostos promove alterações nos valores da temperatura de transição paramagnética-ferromagnética. Menores velocidades de crescimento ($v = 2,5mm/h$) conduziram a amostras com transições mais estreitas mas com menores temperaturas de transição, o que foi atribuído à maior dificuldade de incorporação de oxigénio por se tratarem de fibras monocristalinas.

A dopagem das fibras com iões de Eu e Y proporciona alterações em termos do volume da célula, sem alterações na sua estrutura magnética. Mantendo-se fixa a velocidade de crescimento, um aumento da dopagem provoca uma diminuição de T_C , como consequência da diminuição do raio iónico médio ($\langle r_A \rangle$) e do factor de tolerância (t). A alteração destas grandezas promove uma contracção na distância das ligações $Mn - O - Mn$.

Um aumento da temperatura de tratamento térmico promove maior difusão e portanto maior grau de cristalinidade aproximando o composto da estequiometria ideal o que faz com que as curvas de magnetização em função da temperatura apresentem uma transição mais definida, com consequente aumento de T_C , razão pela qual as amostras processadas a maiores temperaturas de tratamento térmico são mais favoráveis para se obterem melhores propriedades magnéticas.

Algumas amostras evidenciaram a existência da *Fase de Griffiths*, como foi comprovado por estudos mais detalhados das propriedades magnéticas, para vários campos aplicados nas amostras de *LECMO*2,5%6 e *LYCMO*5%0,8.

Os estudos da dependência de T_C com a quantidade de lantânio substituído revelaram um decréscimo e uma dependência aproximadamente linear, de maior perceptibilidade para amostras com substituição de európio. As amostras dopadas com o íon ítrio seguem essa tendência até $x = 0,016$, mas não aumenta muito acima deste valor. Considera-se portanto que a substituição dos íons ítrio na amostra com $x = 0,025$ apenas substitui parcialmente os íons de lantânio e o excesso de íons ítrio permanece nos contornos dos buracos ou imperfeições existentes nestas amostras, através das imagens de *SEM* retiradas das amostras.

De forma muito sucinta pode-se concluir que o objectivo inicial do trabalho referente ao crescimento dos compostos $La_{0.7-x}(Eu,Y)_xCa_{0.3}MnO_3$ pela técnica LFZ foi cumprido, assim como, o estudo das propriedades magnéticas e estruturais de manganites, modificadas por troca de íons de Lantânio por íons de Európio e Ítrio. O estudo aqui apresentado revela ainda a flexibilidade das propriedades das manganites em função da dopagem.

Sugestões de trabalho futuro

Como sugestões de trabalho futuro sugere-se o crescimento de fibras por *LFZ* a velocidades ainda mais lentas dado que as fibras crescidas a menor velocidade apresentam-se estruturalmente mais perfeitas e portanto com transições mais estreitas. Do ponto de vista tecnológico é relevante salientar o facto de se ter conseguido produzir fibras monocristalinas utilizando precursores e sementes extrudidas a partir de pós e não de precursores monocristalinos.

Sugere-se ainda a aplicação de corrente eléctrica durante o processo de crescimento - *EALFZ*, do inglês 'Electrically Assisted Laser Floating Zone', uma vez que a aplicação de uma corrente eléctrica através do fundido aproxima as condições de solidificação do equilíbrio. Também o efeito da polaridade pode dar resultados interessantes como consequência da alteração da mobilidade iónica, podendo condicionar as fases que se desenvolvem.

Minimizar ao máximo a presença de fissuras e defeitos superficiais que as fibras possam apresentar constitui também uma sugestão de trabalho futuro, sendo necessário efectuar uma continuação da investigação dos parâmetros experimentais de crescimento.

Como a estequiometria do oxigénio neste tipo de materiais é normalmente imperfeita, seria também interessante, do ponto de vista deste trabalho, o crescimento destes materiais em atmosfera controlada assim como a determinação das condições de um tratamento térmico após crescimento mais adequado com o objectivo de promover a difusão do oxigénio. A dopagem da terra rara com outros elementos deve ser explorada.

Em manganites dopadas, também seria importante, do ponto de vista experimental, análises de raios-X mais exaustivas, pois poucos trabalhos experimentais se preocupam com estes parâmetros, que nos parecem dos mais essenciais para a compreensão das propriedades das manganites e a variação das suas propriedades físicas com a dopagem.

Por último, e devido a estudos realizados noutros sistemas materiais, onde se utilizou a mesma técnica de crescimento (fusão de zona com laser) permitiram constatar que um recrescimento das fibras conduz a amostras de muito melhor qualidade cristalina, pois reduz-se significativamente a quantidade quer de segundas fases quer de defeitos estruturais. Este recrescimento consiste numa segunda passagem pelo laser, podendo ser considerado um tratamento térmico mas de uma forma mais efectiva, já que há novamente fusão do material. Como consequências as propriedades físicas foram significativamente melhoradas, nomeadamente as propriedades mecânicas e a densidade de corrente crítica. Por analogia, poder-se-á fazer um estudo semelhante com o objectivo de melhorar as propriedades físicas das manganites. Esta metodologia pode ser utilizada em paralelo a tratamento térmicos convencionais a várias temperaturas, tempos e atmosferas de tratamento.

Referências

- [1] E.Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, The Physics of Manganites and Related Compounds, Springer, 2002.
- [2] N.P.Seregin, T.R. Stepanova, Y.V.Kozhanova, V.P.Volkov, P.P.Seregin, N.N. Troitskaya, *Influence of the Order-Disorder Transition in the Crystal Electron Subsystem on the Electron Density at Lattice Sites*, Semiconductors, 37 No.7 (2003) 803-806.
- [3] K.Cahara, T.Ono, M.Kasai, Y.Kosono, *Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure*, Applied Physics Letter, 63 (1993) 1990.
- [4] R.von Helmolt, J.Wecker, B. Holzhapfel, L.Schltz e K. Samwer, *Giant negative magnetoresistance in perovskite $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films*, Physical Review Letters, 71 (1993) 2331.
- [5] R.A.Silva, F.M.Costa, R.F.Silva, J.P.Andreet, A.C.Hernandes, *Electric field-modified segregation in crystal fibers of colossal magnetoresistive $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* , Journal of Crystal Growth, 310 (2008) 3568-3572.
- [6] G.H.Jonker, J.H. van Santen, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite*, Physica XVI (1950) 337.
- [7] D.Shulyatev, S.Karabashev, A.Arsenov, Y. Mukovskii, *Growth and investigation of doped rare earth manganite single crystals*, Journal of crystal Growth, 198/199 (1999) 511-515.
- [8] S.Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [9] H.S.C.Marks, *Efeitos da Anisotropia do Hopping na Fase Ferromagnética em Manganitas Dopadas*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do rio Grande do Sul, Instituto de Física, 2007.
- [10] D.G.Niebieskikwiat, *Separação de Fases Eletrônicas em $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_{3-\delta}$ e Magnetoresistência Túnel em $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$* , Tese de Doutorado, Grupo de Caracterização de Materiais e óxidos não estequiométricos, S.C.de Bariloche, Março 2003.
- [11] R.A.Victor, *Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre*, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2005.
- [12] A.E.P.Araújo, *Propriedades magnéticas de Manganitas, Fitas amorfas e filmes finos com anisotropia unidireccional*, Tese de Doutorado, Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [13] J.M.D.Coey, M.Viret, S.Von Molnár, *Mixed valence manganites*, Advances in Physics, 48 (1999) 167.
- [14] G.R.G.Eslava, *Magnetização e Calor específico em Manganitas de $\text{LaPr}(\text{CaSr})\text{MnO}$* , Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, Março de 2010.
- [15] K.Malaivelusamy, *Estudo do sistema manganita bi-camada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($x=0,34; 0,38$ e $y=0,0; 0,04; 0,08; 0,15$) sob pressão e em baixas temperaturas*, Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Agosto 2010.
- [16] Y.Tokura (ed.), *Colossal magnetoresistance oxides*, Gordon and Breach, 1999.
- [17] T.Goto, T.Kimura, G.Lawes, A.P.Ramirez, Y.Tokura, *Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites*, Physical Review Letters, 92 No. 25 (2004).
- [18] M.H.Phan, V.Srinivas, S.C. Yu, N.H. Hur, *Magnetic frustration effects in LaCaMnO_3 single crystals*, Journal of Applied Physics, 93 No. 10 (2003).
- [19] V.R.Galakhov, B.A.Gizhevskii, L.V.Elokhina, N.N.Loshkareva, S.V.Naumov, M.Raekers, M.Neumann, A.M.Balbashov, *Charge state of Manganese Ions and the Nonstoichiometry of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ Single Crystals*, JETP Letters, 91 No.3 (2010) 129-133.
- [20] A.B.Antunes, *Transporte eletrônico em manganitas substituídas*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- [21] M.Castro, R.Burriel, S.W.Cheong, *Magnetic and heat-capacity anomalies of $\text{La}_{7/8}\text{Ca}_{1/8}\text{MnO}_3$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 196-197 (1999) 512-514.
- [22] A.E.C.Villegas, *Ordenamento magnético e de carga nos compostos NdNiO_3 e EuNiO_3* , Tese de Mestrado, Rio de Janeiro, 2006.
- [23] K.H.Ahn, X.W.Wu, K.Liu, C.L.Chien, *Magnetic properties and colossal magnetoresistance of $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ materials doped with Fe*, Physical review B, 54 No. 21 (1996).
- [24] A.M.Balbashov, S.G.Karabashev, Ya.M. Mukovskiy, S.A. Zverkov, *Growth and giant magnetoresistance effect in La-Ca-Mn-O and La-Sr-Mn-O single crystals*, Journal of Crystal Growth, 167 (1996) 365-368.
- [25] A. Wold, J.R. Arnett, *J. Phys. Chem. Solids*, 9 (1959) 176.
- [26] L.Bahadur, M.Hamdani, J.F.Koenig, P.Chartier, *Solar Energy Materials*, 14 107 (1986).

- [27] H.J.Ju, J.Gopalakrishnan, J.L.Peng, Q.Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L.Greene, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 6143.
- [28] F.Ritzert, L. Westfall, *Laser-Heated Floating Zone Production of Single-Crystal Fibers*, National Aeronautics and Space Administration, Lewis Research Center, Cleveland, January 1996.
- [29] Florinda Mendes Costa, *Recristalização e Supercondutividade de Fibras do Sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O processadas por Fusão de Zona com Laser*, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 1995.
- [30] Orlandino Miguel Silva Lopes, *Fibras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ crescidas por fusão de zona com laser assistidas com corrente eléctrica*, Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade de Aveiro, 2007.
- [31] Maria de Fátima Guerreiro Carrasco, *Supercondutores Crescidos por Fusão de Zona com Laser Assistida com Corrente Eléctrica*, Tese de Doutorado, Departamento de Física da Universidade de Aveiro, 2006.
- [32] S.M.Koohpayed, D.Fort, J.S.Abell, *The optical floating zone technique: A review of experimental procedures with special reference to oxides*, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 54 (2008) 121-137.
- [33] J.P.Attfield, 'A' cation control of perovskite properties, *Crystal Engineering* 5 (2002) 427-438.
- [34] D.C.Sinclair, J.P.Attfield, *The Influence of A-cation disorder on the Curie temperature of ferroelectric ATiO_3 perovskites*, Oxford (UK), 28 June 1999.
- [35] I.Dhiman, A.Das, P.K.Mishra, L.Panicker, *The influence of A-site Ionic Radii on the Magnetic Structure of charge Ordered $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Manganites*, Bhabha Atomic research Centre, Mumbai-40085, INDIA.
- [36] L.M.R. Martinez, J.P. Attfield, *Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites*, *Physical Review B*, 54 No. 22 (1996).
- [37] L.M.R. Martinez, H.Ehrenberg, J.P.Attfield, *Cation Size Variance Effects in High-Tolerance Factor $\text{Ln}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites*, *Journal of Solid State Chemistry*, March 23 1999.
- [38] Charles E. Lyman, Dale E. Newbury, Joseph I. Goldstein, David B. Williams, Alton D. Romig, Jr., John T. Armstrong, Patrick Echlin, Charles E. Fiori, David C. Joy, Eric Lifshin, Klaus-Ruediger Peters, *Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy*, A laboratory Workbook, Plenum Press, 1990.
- [39] A.M.S.Silva, M.M.salta, M.O.B.Reis, *Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de Raios-X por dispersão de Energia*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 49 (1994).
- [40] R. Jenkins, J.L. de Vries, *Practical X-ray Spectrometry*, Secon Edition, Macmillan, 1970.
- [41] A.Niazi, P.Poddar, A.K.Rastogi, *A precision, low-cost vibrating sample magnetometer*, *Current Science*, 79 (2000) 1.
- [42] C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8ª Edição, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [43] H.Bruus, K.Flensberg, *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics- An Introduction*, Oxford Graduate Texts, 2002.
- [44] J.F.Isingizwe, *Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)*, African Institute for Mathematical Sciences (AIMS), 20 May 2010.
- [45] G.E.Engel, S.Wilke, O.Konig, K.D.M.Harris, F.J.J. Leusen, *PowderSolve-a complete package for crystal structure solution from powder diffraction patterns*, *J.Appl. Cryst.*, 15 July 1999.
- [46] M.W.Lufaso, P.Woodward, *Spuds Users Guide*, August 12 2004.
- [47] J.R.Carvajal, *An Introcuccion to the program FullProf 2000*, Laboratoire léon Brillouin (CEA-CNRS), FRANCE, July 2001.
- [48] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffraction*, 21 No.1 (2006).
- [49] N.G.Bebenin, R.I.Zainullina, V.V.Ustinov, *Magnetic inhomogeneity of lanthanum manganite single crystals*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(2010) 963-966.
- [50] A.J. Bray, *Nature of the Griffiths Phase*, *Physical Review Letters*, 59 No.5 (1987).
- [51] R.B. Griffiths, *Nonanalytic Behavior above the critical point in a random ising ferromagnet*, *Physical Review Letters*, 23 No. 1 (1969).
- [52] E.Rozenberg, M.Auslender, I.Felner, A.I.Shames, G.Gorodetsky, Y.M. Mukovskii, *Thermodynamics of Paramagnetic-Ferromagnetic Phase Transition in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Manganite: "Griffiths singularity" versus Chemical Disorder and Lattice Effects*, *IEEE Transactions on Magnetics*, 46 No.6 (2010).

- [53] G.N. Rao, J.W. Chen, S. Neeleshwar, Y.Y. Chen, M.K.Wu, *Enhanced magnetoresistance and Griffiths phase induced by Mo substitution in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.05$)*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (2009) 095003.
- [54] M.B.Salamon, P.Lin, S.H. Chun, *Colossal Magnetoresistance is a Griffiths Singularity*, Physical Review Letters, 88 No. 19 (2002).
- [55] J.A.Souza, J.J. Neumeier, Y.K.Yu, *Magnetic signatures of ferromagnetic polarons in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: Colossal magnetoresistance is not a Griffiths singularity*, Physical Review B, 31 July 2008.
- [56] S.Xiaobo, T.Linsu, L.Pinghua, *High temperature LFMR in Yttrium doped perovskite manganites*, Journal of rare earths, Oct. 2003.
- [57] B.Raveau, C.H.Chen (eds.), *Colossal magnetoresistance, charge ordering and related properties of manganese oxides*, World-Scientific, 1998.
- [58] Jin S., T. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh, L. Chen, Science 264, 413 (1994).
- [59] P.Matl, N.P.Ong, Y.F.Yan, Y.Q.Li, D.Studebaker, T.Baum, G.Doubinina, *Hall effect of the colossal magnetoresistance manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* , Physical Review B, 57 No.17 (1998).
- [60] M. McCormack, S.Jin, T.H.Tiefel, R.M. Fleming, J.M. Philips, R.Ramesh, *Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-MnO_3 thin films*, applied Physics Letter, 64 (1994) 3045.
- [61] M.H.Phan, V.Srinivas, S.C. Yu, N.H. Hur, *Magnetic frustration effects in LaCaMnO_3 single crystals*, Journal of Applied Physics, 93 No.10 (2003).
- [62] V.R.Galakhov, B.A.Gizhevskii, L.V.Elokhina, N.N.Loshkareva, S.V.Naumov, M.Raekers, M.Neumann, A.M.Balbashov, *Charge state of Manganese Ions and the Nonstoichiometry of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ Single crystals*, JETP Letters, 91 No.3 (2010) 129-133.
- [63] G.Alejandro, M.O.Leal, M.Granada, D.L.Ccahuana, M.Tovar, E.winkler, M.T. Causa, *Phase coexistence in manganites: doping and structural dependence*, Journal of Physics: Condensend Matter, 7 June 2010.
- [64] E.Dagotto, s.Yunoki, A.L.Malvezzi, A.Moreo, J.Hu, *Ferromagnetic Kondo model for manganites: phase diagram, charge segregation, and influence of quantum localized spins*, Physical Review B, 58 (1998) 10.
- [65] S.Yunoki, J.Hu, A.L.Malvezzi, A.Moreo, N.Furukawa and E.Dagotto, *Phase Separation in Electronic Models for Manganites*, Physicla Review Letters, 80 (1998) 4.
- [66] A.Feisst, A.Rauber, *The Influence of growth parameters and electrical fileds on the distribution coefficient of chromium in LiNbO_3* , Journal of Crystal Growth, 63 (1983) 337-342.
- [67] J.S. Haggerty, W.P.Menashi, *Production of oxide fibers by a floating zone fiber drawing technique*, Arthur D. Little INC., National Aeronautics and Space Administration, February 1971.
- [68] J.S. Haggerty, *Production of fibers by a floating zone fiber drawing technique*, Arthur D. Little INC., National Aeronautics and Space Administration, May 1972.
- [69] A.A. Fowle, J.S.Haggerly, R.R.Perron, P.F.Strong, J.L.Suanson, *Float-Zone Processing in a weightless Environment*, Arthur D. Little INC., National Aeronautics and Space Administration, November 1976.
- [70] J.S.Amaral, P.B.Tavares, M.S.Reis, J.P. Araújo, T.M.Mendonça, V.S.Amaral, J.M.Vieira, *The effect of chemical distribution on the magnetocaloric effect: A case study in second-order phase transition manganites*, Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 5301-5303.
- [71] J.P.Araújo, V.S.Amaral, P.B.Tavares, F.L.Silva, A.A.C.S. Lourenço, J.B. Sousa, J.M. Vieira, *Doping manganites by La-site vacancies and Ca ions: bulk ceramics and thin films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230 (2001) 821-823.
- [72] M.S. Reis, J.P. Araújo, V.S. Amaral, I.S.Oliveira, *Magnetic nonextensivity in CMR manganites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 (2004) 1011-1012.
- [73] J.C.S.Amaral, *Estudo de Manganites Modificadas com Lões de Terra Rara*, Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade de Aveiro, 2005.
- [74] E.V.Castro, J.M.B.L.Santos, *Substitutional disorder and charge localization in manganites*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2 February 2010.
- [75] M.A.Gusmão, L.Ghivelder, R.S.Freitas, R.A.Ribeiro, O.F. de Lima, F.Damay, L.F. Cohen, *Disorder effects at low temperatures in $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* , Solid State Communications, 127 (2003) 683-687.
- [76] F.Damay, L.F.Cohen, J.M. Driscoll, R.S. Freitas, L.Ghivelder, *Low-temperature grain boundaries effect in $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 214 (2000) L149-L154.
- [77] D.S.Rana, C.M. Thaker, K.R. Mavani, J.H. Markna, R.N. Parmar, N.A. Shah, D.G.Kuberkar, S.K.Malik, *Transport and Magnetic Properties of Eu and Sr Doped Manganite Compound $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* , Springer 2005.

- [78] E.E. Narimanov, C.M.Varma, *Transition Temperature and Magnetoresistance in Double-Exchange Compounds with Moderate Disorder*, Bell Laboratories-Lucent Technologies, February 1 2008.
- [79] A. Weibe, H.Fehske, *Microscopic modeling of doped manganites*, New J. Phys., October 2004.
- [80] A.Arulraj, R.E.Dinnebier, S. Carlson, M.Hanfland, S.van Smaalen, *Strain effects in perovskite manganites*, Progress in Solid State Chemistry, 35 (2007) 367-377.
- [81] F.M. Costa, M.F. Carrasco, R.F. Silva, J.M. Vieira, *High T_c Superconducting Fibers Processed by Conventional and Electrical Assisted Laser Floating Zone*, Nova Science Publishers, Inc.,2005.
- [82] M.F. Carrasco, R.F. Silva, J.M. Vieira, F.M. Costa, *Electrical field freezing effect on laser floating zone (LFZ)- grown $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ superconducting fibres*, Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 612-619.
- [83] C.A.Cardoso, F.M.A.-Moreira, M.R.B.Andreeta, A.C. Hernandes, E.R. Leite, O.F. Lima, A.W.Mombrú, R.Faccio, *Physical properties of single-crystalline fibers of colossal-magnetoresistance manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* , Applied Physics Letters, 83 No. 15(2003).
- [84] L.N.Brush, B.T.Murray, *Crystal growth with applied current*, Journal of Crystal Growth, 250 (2003) 170-173.
- [85] H.M.Ibrahim, O.A.Yassin, P.F. de Chatel, S.N. Bhatia, *Evidence for the Griffiths phase in pure and Y, Ca and Cr doped $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganites*, Solid State Communications, 17 March 2005.
- [86] E.rozenberg, M.Auslender, A.I. Shames, I. Felner, D. Mogilyansky, Y. M. Mukovskii, *'Griffiths phase' versus chemical disorder in low-doped manganites: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ crystal revisited*, Journal of applied Physics, 18 March 2011.
- [87] D. Tanaskovic, E. Miranda, V. Dobrosavljevic, *Effective model of the electronic Griffiths phase*, Physical Review B, 70 205108 (2004).